

**SYNTHÈSE ORGANIQUE ET CARACTÉRISATION PHYSICO-CHIMIQUE
DE CRISTAUX LIQUIDES FERROÉLECTRIQUES CONÇUS POUR
L'OPTIQUE NON LINÉAIRE**

par

Lisa Lamouline

Mémoire présenté au Département de chimie en vue
de l'obtention du grade de maître ès sciences (M.Sc.)

FACULTÉ DES SCIENCES
UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE

Sherbrooke, Québec, Canada, juillet 2011



Library and Archives
Canada

Published Heritage
Branch

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Bibliothèque et
Archives Canada

Direction du
Patrimoine de l'édition

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence
ISBN: 978-0-494-83698-9

Our file Notre référence
ISBN: 978-0-494-83698-9

NOTICE:

The author has granted a non-exclusive license allowing Library and Archives Canada to reproduce, publish, archive, preserve, conserve, communicate to the public by telecommunication or on the Internet, loan, distribute and sell theses worldwide, for commercial or non-commercial purposes, in microform, paper, electronic and/or any other formats.

The author retains copyright ownership and moral rights in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms may have been removed from this thesis.

While these forms may be included in the document page count, their removal does not represent any loss of content from the thesis.

AVIS:

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque et Archives Canada de reproduire, publier, archiver, sauvegarder, conserver, transmettre au public par télécommunication ou par l'Internet, prêter, distribuer et vendre des thèses partout dans le monde, à des fins commerciales ou autres, sur support microforme, papier, électronique et/ou autres formats.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

Conformément à la loi canadienne sur la protection de la vie privée, quelques formulaires secondaires ont été enlevés de cette thèse.

Bien que ces formulaires aient inclus dans la pagination, il n'y aura aucun contenu manquant.

Canada

Le 21 juillet 2011

*le jury a accepté le mémoire de Madame Lisa Lamouline
dans sa version finale.*

Membres du jury

Professeur Armand Soldera
Directeur de recherche
Département de chimie

Professeur Eli Zysman-Colman
Codirecteur de recherche
Département de chimie

Professeur Yves Dory
Évaluateur interne
Département de chimie

Professeur Yue Zhao
Président rapporteur
Département de chimie

SOMMAIRE

Cette étude porte sur la synthèse organique et la caractérisation physico-chimique de nouveaux cristaux liquides ferroélectriques conçus pour l'optique non linéaire. Ces nouveaux modèles de cristaux liquides ont déjà fait l'objet d'une étude de simulation. Le but du projet à long terme est donc de corréler les mesures expérimentales obtenues avec celles acquises auparavant par la modélisation moléculaire.

Les cristaux liquides obtenus dans le cadre de cet ouvrage possèdent tous une mésophase smectique C. Les facteurs structuraux permettant cette mésophase sont encore mal compris jusqu'à ce jour. L'influence de petits changements au sein des mésogènes (tel que les longueurs de chaîne, les groupements installés sur ceux-ci, etc.) influence grandement la stabilité thermique de cette mésophase comme en témoigne cet ouvrage. Cette mésophase est particulièrement intéressante, car elle suscite un intérêt dans le domaine de l'optique non linéaire pour la génération de seconde harmonique. De plus, les mésogènes possédant un centre chiral transforment la mésophase smectique C en smectique C chiral par des contraintes de symétrie. La mésophase smectique C chiral peut être ferroélectrique, rendant le matériau sensible aux champs électriques. Ces cristaux liquides chiraux possèdent des applications dans la conception de système d'affichage à faible temps de cycle ouvert et fermé.

Les spécimens étudiés sont quatre familles de cristaux liquides calamitiques thermotropes. Chaque famille contient cinq mésogènes différents, pour un total de vingt molécules. Ce qui distingue les familles entre elles est la nature et la position d'un groupement sur les mésogènes. Entre les membres d'une même famille, c'est la longueur des chaînes aliphatiques de part et d'autre de la molécule qui les différencie. Dans le cadre de cet ouvrage, une nouvelle synthèse organique de type racémique a été élaborée dans le but de détenir ces nouveaux cristaux liquides.

Par la suite, les molécules en questions ont fait l'objet d'une caractérisation physico-chimique afin d'étudier leurs polymorphismes liquides cristallins. Cette étude permet de déterminer les propriétés structurales qui apportent une bonne stabilité à la mésophase souhaitée, soit la smectique C. Cette étude multidisciplinaire à l'interface entre la modélisation moléculaire, la synthèse organique et la caractérisation physico-chimique permet de mieux comprendre le comportement des mésogènes ainsi que corréler les observations qu'il est possible de faire entre le microscopique et le macroscopique.

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier chaleureusement A. SOLDERA et E. ZYSMAN-COLMAN, professeurs du département de chimie de l'Université de Sherbrooke, pour avoir dirigé mes travaux de recherche ainsi que pour leurs précieux conseils. Ces professeurs ont su me transmettre leurs passions pour la science de par leurs motivations et leurs enthousiasmes. Ils m'ont permis d'atteindre un fort niveau de professionnalisme, une grande ouverture d'esprit et un sens critique, qualités primordiales en science.

Je tiens également à remercier B. DONNIO, directeur de recherche et B. HEINRICH assistant ingénieur à l'Institut de physique et de chimie des matériaux de Strasbourg (IPCMS), France pour l'apprentissage et la réalisation des analyses physico-chimiques. Je tiens à remercier la compagnie « Lotus Separation » - Princeton University, USA, pour la séparation de différents énantiomères.

Je souhaite remercier le professeur Yue Zhao et le professeur Yves Dory du département de chimie de l'Université de Sherbrooke d'avoir accepté de corriger cet ouvrage.

Je désire remercier tous mes collègues de laboratoire qui ont su m'aider à la réalisation de mon projet de recherche. Que ce soit en synthèse organique ou en caractérisation physico-chimique, ils ont su, par des discussions très intéressantes et pédagogiques, peaufiner mes connaissances en chimie. Je tiens également à les remercier pour leurs soutiens de tous les jours, par leur bonne humeur et leurs motivations.

Le soutien financier reste toujours primordial en recherche scientifique donc, je tiens à remercier le Conseil de la recherche en sciences naturelles et génie (CRSNG), le Fond Québécois de la recherche sur la nature et les technologies (FQRNT) ainsi que le Centre Québécois sur les matériaux fonctionnels (CQMF).

TABLE DES MATIÈRES

SOMMAIRE	1
REMERCIEMENTS	2
TABLE DES MATIÈRES	3
LISTE DES ABRÉVIATIONS	6
LISTE DES TABLEAUX	8
LISTE DES FIGURES	10
LISTE DES ÉQUATIONS	13
LISTE DES SCHÉMAS	14
INTRODUCTION	15
CHAPITRE 1 : LES CRISTAUX LIQUIDES	19
1.1. Le polymorphisme liquide cristallin	19
1.1.1 Familles de cristaux liquides	19
1.1.2 Types de mésophases pour les thermotropes calamitiques	21
1.1.2.1 La phase nématique	22
1.1.2.2 Les phases smectiques	22
1.1.2.2.1 Smectique A	23
1.1.2.2.2 Smectique C	23
1.1.2.2.3 Smectique C chiral	24
1.1.2.3 Les autres phases smectiques	25
1.2 Polymorphisme liquide cristallin : Dynamique des transitions de phases	26
1.3 Structure moléculaire des cibles synthétiques	27
1.3.1 Les cibles synthétiques	28
1.3.2 Corps rigide	29
1.3.3 Jonctions centrales	29
1.3.4 Groupements terminaux	31
1.3.5 Condition pour l'obtention de la mésophase SmC	32
1.3.6 Groupements sulfinates d'ester	32
1.3.6.1 Ferroélectricité	33
1.3.7 Condition pour l'obtention de la phase SmC* conduisant à de fortes valeurs de polarisabilité	33
1.3.8 Nature des groupements NO ₂ /NH ₂	34
1.3.8.1 L'optique non linéaire	34

1.3.9 L'association entre CLF et ONL.....	38
1.4 Association de la modélisation moléculaire et de l'expérimental	39
1.5 Applications.....	40
1.5.1 Simulation	40
1.5.2 Faisceaux lasers.....	40
1.5.3 Systèmes d'affichage à cristaux liquides	40
CHAPITRE 2 : SYNTHÈSE ORGANIQUE DES CRISTAUX LIQUIDES	43
2.1. Rétrosynthèse.....	43
2.2. Synthèse de l'aryle sulfinat d'ester	44
2.2.1. Cible 3N, 2N, 3A et 2A.....	45
2.2.2. Cible 2N5A	47
2.2.2.1 Tentative 1.....	47
2.2.2.2 Tentative 2.....	51
2.3. Synthèse des corps mésogéniques	51
2.3.1 Résultats pour le couplage au DCC.....	51
2.3.2 Résultats de la réaction de Sonogashira	52
2.3.2 Résultats de déprotection du groupement TMS	53
2.4. Synthèse des mésogènes	54
2.4.1 Résultats de la réaction de Sonogashira pour les mésogènes contenant les cibles 3N et 2N.....	54
2.4.2 Résultats de la réaction de Sonogashira pour les mésogènes contenant les cibles 3A et 2A.....	56
2.4.3 Résultats de la réaction de réduction pour les mésogènes contenant les cibles 3A et 2A	58
2.5. Séparation des énantiomères.....	59
CHAPITRE 3 : CARACTÉRISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES CRISTAUX LIQUIDES	62
3.1 DSC.....	63
3.1.1 Résultats de DCS.....	64
3.2 MOP.....	69
3.2.1 Biréfringence.....	70
3.2.2 Origine des défauts.....	70
3.2.3 Résultats de MOP	72
3.3 DRX.....	80

3.3.1 Résultats de DRX.....	83
3.4 Analyse des résultats de caractérisation	Erreur ! Signet non défini.
3.5 Comparaison du polymorphisme liquide cristallin avec d'autres mésogènes	94
3.5.1 Polymorphisme liquide cristallin des composés de Walba, Schmitt et de Handschy ..	95
3.5.2 Polymorphisme liquide cristallin des composés du laboratoire Soldera.....	96
CONCLUSION GÉNÉRALE.....	100
PARTIE EXPÉRIMENTALE.....	102
Remarques générales	102
Modes opératoires.....	103
RÉFÉRENCES ET NOTES.....	151
ANNEXE 1 : SPECTRES DE RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE DES PROTONS	154
ANNEXE 2 : SPECTRES DE RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE DES CARBONES	203

LISTE DES ABRÉVIATIONS

A	Groupe ment A ttacteur
ACN	Acétonitrile
CLF	C ristaux L iquides F erroélectriques
CO₂	Dioxyde de carbone
CPS	C hromatographie en P hase S upercritique
CQ	C ristal de Q uartz
Cr	C ristal
D	Groupe ment D onneur
DAG	Diacétone-D-glucose
DCC	N,N'-Dicyclohexylcarbodiimide, Agent de couplage
DCM	Dichlorométhane
DMF	Diméthylformamide
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage (<i>Differential Scanning Calorimetry</i>)
DMAP	4-(Diméthylamino)pyridine
DRX	Diffraction des rayons X
ee	Excès énantiomérique
GC-MS	C hromatographie en phase gazeuse-Spectromètre de masse
I	Isotrope, désigne la phase liquide
LCD	Affichage à cristaux liquides (<i>Liquid Crystal Display</i>)
MOP	M icroscope O ptique en lumière P olarisée
N	N ématique
NBS	N-Bromosuccinimide
OL	O ptique L inéaire
ONL	O ptique N on L inéaire
RMN¹H	R ésonance M agnétique N ucléaire du P roton
SmA	Phase smectique A
SmB	Phase smectique B
SmC	Phase smectique C
SmC*	Phase smectique C chiral
SmF	Phase smectique F
SmG	Phase smectique G

SmI	Phase smectique I
SnA	Substitution nucléophile Aromatique
SSFLC	<i>Surface Stabilized Ferroelectric Liquid Crystal</i>
t.a	Température Ambiante
TBAF	Fluorure de tétrabutyl ammonium
TFA	Acide trifluoroacétique
TMS	Tétraméthylsilane

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1. Jonctions centrales les plus couramment utilisées.	30
Tableau 2. Résultats obtenus pour les différentes conditions de nitration testées sur le composé 22	48
Tableau 3. Résultats obtenus pour les différentes conditions de bromation testées sur le composé 24	49
Tableau 4. Rendements obtenus pour la réaction de couplage.	52
Tableau 5. Rendements obtenus pour la réaction de Sonogashira.	53
Tableau 6. Rendements obtenus pour la déprotection du TMS.	54
Tableau 7. Rendements obtenus pour le couplage de Sonogashira- mésogènes 49 à 58	55
Tableau 8. Résultats obtenus pour le couplage de Sonogashira- mésogènes 60 à 61	57
Tableau 9. Résultats obtenus pour le couplage de Sonogashira avec de nouvelles conditions- mésogènes 60 à 61	57
Tableau 10. Rendements obtenus pour la réduction du groupement nitro en groupement amino- mésogènes 60 à 69	59
Tableau 11. Conditions utilisées pour la séparation des énantiomères par CPS.	60
Tableau 12. Résultats obtenus pour la séparation des énantiomères par CPS.	61
Tableau 13. Quatre différentes familles de mésogènes.	62
Tableau 14. Résultats des températures de transition et des valeurs d'enthalpie pour la Famille #1.	65
Tableau 15. Résultats des températures de transition et des valeurs d'enthalpie pour la Famille #2.	66
Tableau 16. Résultats des températures de transition et des valeurs d'enthalpie pour la Famille #3.	67
Tableau 18. Résultats des températures de transition et des plages de température pour la Famille #1 obtenues par MOP.	73
Tableau 19. Résultats des températures de transition et des plages de température pour la Famille #2 obtenues au MOP.	74
Tableau 20. Résultats des températures de transition et des plages de température pour la Famille #3 obtenues au MOP.	75
Tableau 21. Résultats des températures de transition et des plages de température pour la Famille #4 obtenues au MOP.	76
Tableau 22. Résultats de DRX obtenus pour la Famille #1.	83
Tableau 23. Résultats de DRX obtenus pour la Famille #2.	86
Tableau 24. Résultats de DRX obtenus pour la Famille #3.	88
Tableau 25. Résultats de MOP obtenus pour les mésogènes (8n-X (N ou A)-8p).	92
Tableau 26. Résultats de MOP obtenus pour les mésogènes 12n-8p et 8n-12p	94

Tableau 27. Résultats de la température de transition de phase SmC-SmA obtenus en MOP et en DRX.	94
Tableau 28. Résultats de la nature et des températures de transition de phase pour les mésogènes	96
Tableau 29. Résultats de la nature et des températures de transition de phase pour les mésogènes MAB-70 et EL-73.....	97
Tableau 30. Résultats de la nature et des températures de transition de phase pour les mésogènes MAB-71 et EL-74.....	97
Tableau 31. Résultats de la nature et des températures de transition de phase pour les mésogènes	98
MAB-72, EL-75, 51 12-3N-8p, 56 12-2N-8p, 60 12-3A-8p et 61 12-2A-8p.	98

LISTE DES FIGURES

Figure 1. Représentation du compromis moléculaire dans les cristaux liquides.	15
Figure 2. À gauche le para-azoxyanisole 1 synthétisé par Gattermann (de type nématique) et à droite le composé 2 modifié par Vorländer (de type smectique).	16
Figure 3. Molécules actives en ONL, par Walba 3, par Schmitt 4.....	17
et par Handschy 5.....	17
Figure 4. Phase lamellaire $L\alpha$ et la phase hexagonale $H\alpha$	20
Figure 5. Phases Col_H (Hexagonale), Col_R (Rectangulaire) et Col_{Obi} (Oblique) dans les cristaux liquides colonnaires.	20
Figure 6. Types de mésophases pour les cristaux liquides thermotropes calamitiques.	21
Figure 7. Types de mésophases cibles dans le cadre des travaux de recherche.	21
Figure 8. Représentation de la phase N où les molécules sont orientées selon un directeur \vec{n} et image au MOP d'une texture de type Schlieren pour la phase N.	22
Figure 9. Représentation de la phase SmA : à droite vue de l'organisation dans les couches et à gauche vue latérale. Image au MOP d'une texture de type conique focale pour la phase SmA.	23
Figure 10. Représentation de la phase SmC : à droite vue de l'organisation dans les couches et à gauche vue latérale. Image au MOP d'une texture de type conique focale brisée pour la phase SmC.....	24
Figure 11. Représentation de la phase SmC* : Formation d'une hélice. Image au MOP d'une texture de type « Plane layers dip » pour la phase SmC*.	24
Figure 12. Représentation de la phase SmB. À droite vue de l'organisation dans les couches et à gauche vue latérale.	25
Figure 13. Deux types d'interactions moléculaires prédominantes.	26
Figure 14. Polymorphisme liquide cristallin : Dynamique des transitions de phases.....	26
Figure 15. Cibles synthétiques.	28
Figure 16. Cibles synthétiques – Représentation du corps rigide.	29
Figure 17. Cibles synthétiques – Représentation des jonctions centrales.	30
Figure 18. Cibles synthétiques – Représentation des groupements terminaux.	31
Figure 19. Structure du 5OCB.....	31
Figure 20. Cibles synthétiques – Représentation du sulfinate d'ester.....	32
Figure 21. Cycle d'hystérésis pour un matériau ferroélectrique.	33
Figure 22. Représentation du doublement de la fréquence d'un cristal de quartz par un laser de rubis de longueur d'onde de 694 nm.....	35

Figure 23. Représentation de l'optique linéaire, en haut et l'optique non linéaire en bas.	35
Figure 24. Représentation des deux comportements sur le même graphique (à gauche) et le graphique de l'amplitude en fonction de la fréquence après une transformée de Fourier (à droite).	36
Figure 25. Représentation de la position de l'hyperpolarisabilité maximal (β_{\max}) et de la polarisation (P) chez les CLFs.	38
Figure 26. Représentation des cibles mésogéniques issues de la simulation, <i>ab initio</i> (à gauche) et atomistique (à droite).	39
Figure 27. Représentation de la SmC* dans la géométrie SSFLC. ²⁴	41
Figure 28. Impureté formée lors du couplage de Sonogashira.	56
Figure 29. Exemple d'un chromatogramme, composé 60 : à gauche le mélange racémique et à droite l'isolation des différents énantiomères.	61
Figure 30. Exemple typique d'une analyse en DCS d'un matériau liquide cristallin. ¹⁷	63
Figure 31. Représentation du fonctionnement d'une analyse en MOP.	69
Figure 32. Représentation des différents indices de réfraction.	70
Figure 33. Représentation de la formation d'une conique focale. ¹⁷	71
Figure 34. Illustration de l'origine des brosses pour les textures en Schlieren. ¹⁷	71
Figure 35. Illustration du nombre et de l'emplacement des brosses de Schlieren que possèdent les mésophases N (image de droite et de gauche) ou SmC (image de droite seulement). ¹⁷	72
Figure 36. Illustrations typiques des différentes mésophases obtenues au MOP pour la Famille #1.	73
Figure 37. Illustrations typiques des différentes mésophases obtenues au MOP pour la Famille #2-Composé 56	74
Figure 38. Illustrations typiques des différentes mésophases obtenues au MOP pour la Famille #3-Composé 63	75
Figure 39. Illustrations typiques des différentes mésophases obtenues au MOP pour la Famille #4-Composé 67	76
Figure 40. Illustrations obtenues au MOP pour les mésogènes séparés par CPS.	77
Figure 41. Graphique des températures de transition de phase en fonction du nombre d'atomes de carbone-Famille #1.	78
Figure 42. Graphique des températures de transition de phase en fonction du nombre d'atomes de carbone-Famille #2.	78
Figure 43. Graphique des températures de transition de phase en fonction du nombre d'atomes de carbone-Famille #3.	79

Figure 44. Graphique des températures de transition de phase en fonction du nombre d'atomes de carbone-Famille #4.....	79
Figure 45. Analyse de DRX-diffraction des poudres.....	80
Figure 46. Diffractogramme typique d'un matériau liquide cristallin ayant une transition de phase SmC-SmA (à gauche le diffractogramme obtenu et à droite, un agrandissement).....	81
Figure 47. Représentation de la relation de Bragg.....	81
Figure 48. Modèle trigonométrique.....	82
Figure 49. Graphiques de la distance interréticulaire en fonction de la température (en haut) et de l'angle d'inclinaison en fonction de la température (en bas) pour le composé 49 8n-3N-8p	84
Figure 50. Graphiques de la distance interréticulaire en fonction de la température (en haut) et de l'angle d'inclinaison en fonction de la température (en bas) pour le composé 50 10n-3N-8p	85
Figure 51. Graphiques de la distance interréticulaire en fonction de la température (en haut) et de l'angle d'inclinaison en fonction de la température (en bas) pour le composé 55 10n-2N-8p	87
Figure 52. Graphiques de la distance interréticulaire en fonction de la température (en haut) et de l'angle d'inclinaison en fonction de la température (en bas) pour le composé 56 12n-2N-8p	88
Figure 53. Graphiques de la distance interréticulaire en fonction de la température (en haut) et de l'angle d'inclinaison en fonction de la température (en bas) pour le composé 60 12n-3A-8p	89
Figure 54. Graphiques de la distance interréticulaire en fonction de la température (en haut) et de l'angle d'inclinaison en fonction de la température (en bas) pour le composé 64 14n-3A-8p	90
Figure 55. Graphique comparatif des températures de transition de phase en fonction du nombre d'atomes de carbone-Famille #1 et #2.....	92
Figure 56. Graphique comparatif des températures de transition de phase en fonction du nombre d'atomes de carbone-Famille #3 et #4.....	93
Figure 57. Mésogènes MAB (70 à 72) à gauche et mésogènes EL (73 à 75) à droite.....	96
Conclusion générale.....	100
Figure 58. Mésogènes contenant la cible 2N5A potentiellement active en ONL.....	101

LISTE DES ÉQUATIONS

Équation 1.....	37
Équation 2.....	37
Équation 3.....	37
Équation 4.....	42
Équation 5.....	82
Équation 6.....	82

LISTE DES SCHÉMAS

Schéma 1. Rétrosynthèse envisagée pour la synthèse organique des mésogènes.	43
Schéma 2. Séquence de réactions pour les cibles 3N, 2N et 3A, 2A.	45
Schéma 3. Séquence de réactions pour l'obtention de la cible 2N5A -Tentative 1.	47
Schéma 4. Réaction de bromation pour l'obtention de la cible 2N5A -Tentative 1.	49
Schéma 5. Route synthétique envisageable pour l'obtention de la cible 2N5A -Tentative 1.	50
Schéma 6. Séquence de réaction pour l'obtention de la cible 2N5A -Tentative 2.	51
Schéma 7. Couplage à l'aide du DCC pour générer les composés 37 à 40.	52
Schéma 8. Couplage de Sonogashira pour générer les composés 41 à 44.	53
Schéma 9. Déprotection du groupement TMS pour générer les composés 45 à 48.	54
Schéma 10. Couplage de Sonogashira pour générer les mésogènes 49 à 58.	55
Schéma 11. Couplage de Sonogashira pour générer les mésogènes 60 à 61.	56
Schéma 12. Couplage de Sonogashira avec de nouvelles conditions pour générer les mésogènes 60 à 61	57
Schéma 13. Réduction pour générer les mésogènes 60 à 69.	58

INTRODUCTION

La matière se présente sous différentes formes, les plus souvent rencontrées et reconnues sont les solides, les liquides et les gaz. Cependant, il existe des états intermédiaires de la matière. Celui qui nous intéresse dans le cadre de cette étude correspond à la phase liquide cristalline qui est qualifié d'état mésomorphe. Les cristaux liquides sont un compromis moléculaire entre la phase cristalline qui possède une organisation bien définie (ordres positionnel et orientationnel) et la phase liquide isotrope où le caractère dynamique des liquides est préservé. L'état intermédiaire entre les cristaux et les liquides se nomme mésophase. La Figure 1 montre bien le compromis moléculaire résultant dans la formation de phases liquides cristallines.

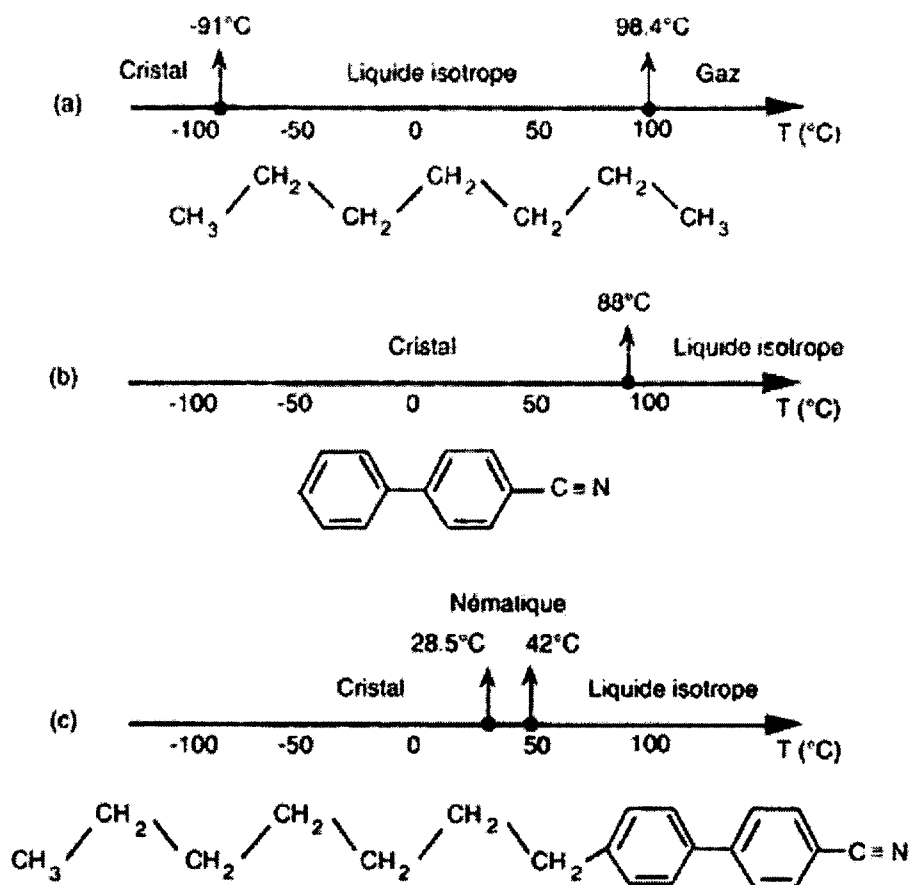


Figure 1. Représentation du compromis moléculaire dans les cristaux liquides.¹

Pour l'heptane représenté à la Figure 1(a), son point de fusion est -91°C et son point d'ébullition est de $98,4^{\circ}\text{C}$. Pour le composé (b), soit le 4-phénylbenzonitrile, son point de fusion se situe à 88°C . Lorsqu'on associe les deux molécules par une liaison covalente carbone-carbone, composé (c), il y a apparition d'une mésophase de type nématique, expliqué dans la prochaine section, entre la phase cristalline et le liquide entre $28,5^{\circ}\text{C}$ et 42°C . Donc, l'association d'un composé possédant une chaîne alcane flexible avec un composé cristallin contenant une entité rigide peut amener à la formation d'une phase intermédiaire de la matière.

La découverte des cristaux liquide remonte à deux siècles. En 1888, Reinitzer² et Lehmann³ ont étudié le benzoate de cholestérol. Les deux scientifiques ont remarqué que le composé fondait à $145,5^{\circ}\text{C}$ pour donner une phase trouble visqueuse qui devenait un liquide clair à $178,5^{\circ}\text{C}$. À l'époque, cette phase était mal comprise et suscita l'intérêt de ces deux chercheurs, à leurs insu, ils venaient de découvrir un cristal liquide. Entre 1890 et 1910, d'autres composés comportant des phases liquides cristallines ont été synthétisés, mais celles-ci sont mal comprises du point de vue macroscopique.⁴ En 1890, un scientifique allemand, Gattermann, a synthétisé et étudié le di-méthoxyazoxybenzène (*para*-azoxyanisole) **1**. Ce composé, représenté dans la Figure 2, a été le premier cristal liquide de type nématique. Par la suite, en 1902, Vorländer a changé légèrement la structure molécule du *para*-azoxyanisole et a donné lieu à un cristal liquide de type smectique **2**. Ceci est la démonstration qu'un petit changement au sein de la structure moléculaire change le comportement du matériau en question.

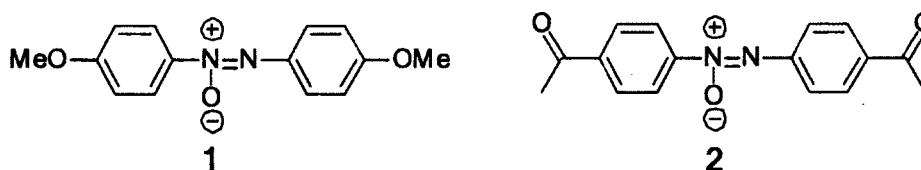


Figure 2. À gauche le *para*-azoxyanisole **1** synthétisé par Gattermann (de type nématique) et à droite le composé **2** modifié par Vorländer (de type smectique).

C'est en 1920, que Georges Friedel, cristallographe français, découvrit que les cristaux liquides étaient des phases à part entière, intermédiaires entre les phases liquides et les phases cristallines. Celui-ci publia en 1922, la première classification des différentes phases des cristaux liquides en employant les termes suivants : nématique, smectique et cholestérique.⁵ En 1923, Friedel poussa plus loin ces recherches et détermina, par diffraction des rayons X, que certains cristaux liquides se plaçaient sous forme de couches. De plus, certains cristaux liquides pouvaient s'orienter sous l'effet d'un champ électrique. Cette propriété d'orientation des molécules de cristaux liquides sous l'effet d'un champ

électrique ou magnétique est la propriété principale ayant poussé les scientifiques modernes à travailler sur les cristaux liquides jusqu'à leurs plus récents développements technologiques.

Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes intéressés à la mésophase de type smectique C chirale (SmC*) qui possède des propriétés ferroélectriques. Depuis la découverte de ce type de cristaux liquides par Meyer et al.⁶ de nombreux chercheurs se sont intéressés à l'étude de cette mésophase afin d'en comprendre les paramètres moléculaires. En 1973, Wulf⁷ a proposé un modèle plutôt stérique tenant compte du fait que les molécules s'organisaient en forme de zigzag. Dans la même année, McMillan⁸ a élaboré un autre modèle dans lequel les interactions dipôle-dipôle donnent l'inclinaison des molécules. D'autres théories basées sur des interactions dipôle-dipôle induit ou entre dipôles latéraux désaxés ont vu le jour pour tenter d'expliquer l'apparition de la phase smectique C (SmC).^{9,10} Tous ces modèles et théories, qui ont été proposés jusqu'à maintenant, restent cependant insatisfaisants pour établir un modèle permettant de modifier une molécule et d'obtenir l'émergence de la mésophase SmC.

En plus de s'intéresser aux cristaux liquides ferroélectriques (CLF), nos études se concentrent sur des cristaux liquides qui possèdent des propriétés en optique non linéaire (ONL). En 1991, le groupe de Walba¹¹ (3) montrait qu'il était possible que les CLF puissent présenter des propriétés en ONL, soit la susceptibilité non linéaire de deuxième ordre, non négligeable, de l'ordre de 0,6 pm/V (coefficient d'optique non-linéaire en picomètre par volt). Quelques années plus tard, le groupe de Schmitt¹² (4) validait le concept en doublant la valeur de la propriété en ONL macroscopique obtenu par Walba. Tout récemment, le groupe de Handschy¹³ (5) a réussi la synthèse de molécules présentant la phase SmC* ayant une valeur en ONL de l'ordre de 17 pm/V. Les structures moléculaires des composés actifs en ONL sont présentées à la Figure 3. Les tentatives pour optimiser cette grandeur, dans le but d'atteindre une valeur macroscopique en ONL intéressante pour les applications potentielles (de l'ordre de 50 pm/V), se révèlent jusqu'à maintenant un réel défi.

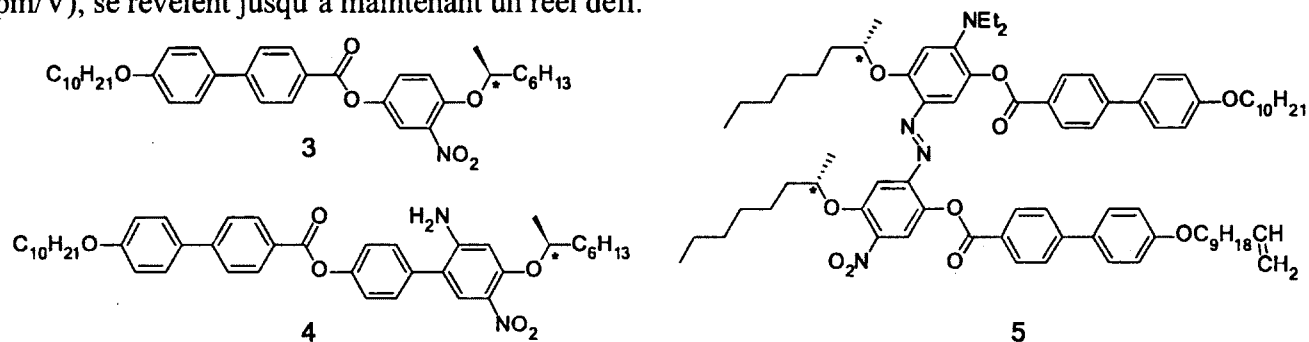


Figure 3. Molécules actives en ONL, par Walba 3, par Schmitt 4 et par Handschy 5.

C'est en 2003 que le groupe du Professeur Armand Soldera proposa de nouvelles structures moléculaires de CLF pour des applications en ONL. Ces nouvelles structures, présentées plus loin, possèdent un centre chiral de type sulfinate d'ester directement attaché sur le corps mésogénique possédant des chromophores actifs en ONL.¹⁴ En 2008, le groupe utilise une approche calculatoire multi-échelles afin de prédire et d'optimiser quels types de molécules peuvent donner des réponses très fortes en ONL.¹⁵ Cette approche multi-échelles permet de guider la synthèse organique de mésogènes et permet de corrélérer plusieurs aspects de la chimie dans un même projet.

Dans le cadre de ce mémoire, le premier chapitre est consacré à un aperçu théorique sur les cristaux liquides. Nous y introduirons les concepts qui touchent directement le projet de recherche tel que les notions de base : le polymorphisme liquide cristallin, la dynamique des transitions de phases, les structures moléculaires des cibles synthétiques, des explications sur les différentes unités que contiennent des molécules, ainsi qu'un bref aperçu des nombreuses applications des CLF pour l'ONL. Le deuxième chapitre traite de la synthèse organique effectuée dans le cadre du projet afin de mener à l'obtention des cibles moléculaires souhaitées, soit des molécules qui présentent une phase liquide cristalline en faisant varier la température du matériau. Le chapitre couvre la stratégie de synthèse utilisée, de la synthèse totale des mésogènes reliés à l'étude ainsi que les résultats obtenus. Le chapitre final introduit les techniques de caractérisation des cristaux liquides ainsi que les résultats de caractérisation physico-chimique de ces derniers. Ce dernier volet mettra en valeur les différentes méthodes d'analyses en les décrivant de façon explicite. Les résultats de caractérisation, essentielle pour l'identification du polymorphisme liquide cristallin des molécules, seront analysés afin de pouvoir entrevoir une application en ONL.

L'utilisation de la synthèse organique et de la caractérisation physico-chimique permet de corrélérer l'expérience à la simulation, concept déjà établi dans le cadre de ce projet. De plus, ces analyses permettent de mieux comprendre le polymorphisme liquide cristallin de la mésophase SmC* ainsi que de concevoir comment un petit changement au niveau de la structure moléculaire peut affecter de façon considérable les propriétés d'un matériau du point de vue macroscopique.

CHAPITRE 1 : LES CRISTAUX LIQUIDES

Le présent chapitre traitera des concepts rattachés aux cristaux liquides importants à connaître permettant de bien saisir toute la richesse du projet de recherche. Il sera question, dans un premier temps, de décrire les différentes familles de cristaux liquides ainsi que les types de mésophases existantes. Dans un deuxième temps, l'explication de la dynamique des transitions de phases sera élaborée, permettant ainsi d'appréhender ce qui se passe au niveau des interactions moléculaires lorsqu'un cristal liquide passe de liquide à cristallin. Dans le troisième volet, le plus étoffé, les cibles synthétiques seront présentées et expliquées. De plus, cette section décrira les relations entre la nature des mésophases et la structure moléculaire. Chaque partie ou ensemble moléculaire sera expliqué pour mettre en valeur leur utilité au sein du mésogène. Cette section donnera également des définitions sur les propriétés ferroélectriques et d'ONL que possèdent les molécules. Pour conclure ce chapitre, quelques applications seront indiquées et expliquées.

1.1. Le polymorphisme liquide cristallin

Le polymorphisme liquide cristallin est l'indication de différente phase liquide cristalline d'un matériau en faisant varier la température. Depuis les travaux de Friedel⁴, on classe les cristaux liquides en deux familles : les lyotropes et les thermotropes. Les thermotropes sont principalement classés en deux sous catégories : les calamitiques et les colonnaires. Les paragraphes suivants feront l'objet des différentes familles.

1.1.1 Familles de cristaux liquides

Au sein des lyotropes, les molécules possèdent une structure moléculaire de type amphiphile, soit une tête polaire hydrophile et une chaîne aliphatique hydrophobe. En solution, ces molécules peuvent former des mésophases en fonction de la concentration et de la nature du solvant. Les mésophases en question peuvent prendre la forme de vésicule, de cylindre et de bicouche, mais le système choisira toujours la forme permettant d'augmenter l'entropie de mélange et de diminuer l'interaction avec le solvant. La Figure 4 montre deux différentes mésophases dans la famille des lyotropes : la phase lamellaire L_{α} et la phase hexagonale H_{α} . L'indice α indique que les chaînes sont dites « liquides ».

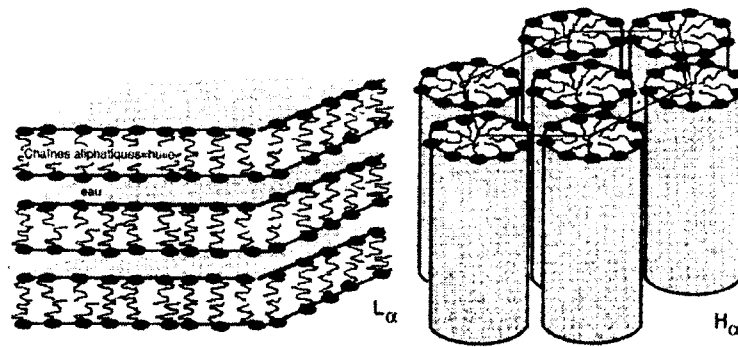


Figure 4. Phase lamellaire L_{α} et la phase hexagonale H_{α} .¹⁶

La famille de cristaux liquides, dont il sera question dans cette étude, sont les thermotropes. Ce type de mésogènes possède une structure moléculaire du type anisotrope, c'est-à-dire, que les molécules présentent des propriétés différentes selon l'axe d'étude. Ces mésophases sont obtenues par variation de température. Les thermotropes sont classés en deux sous catégorie : les calamitiques que l'on trouve sous forme de bâtonnet et les colonnaires qui sont sous forme de disque. Les disques des colonnaires forment des mésophases en donnant des colonnes où le type de mésophase est attribué en fonction de l'empilement des disques ou de l'arrangement de ces colonnes, comme le montre la Figure 5.

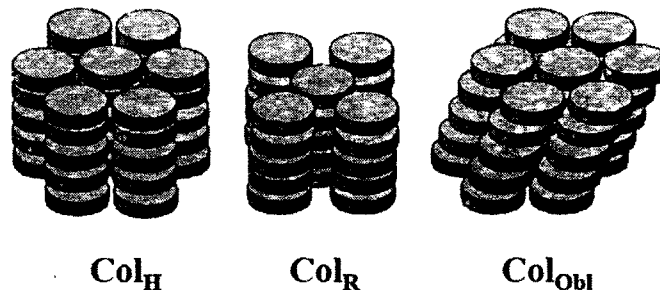


Figure 5. Phases Col_H (Hexagonale), Col_R (Rectangulaire) et Col_{Obi} (Oblique) dans les cristaux liquides colonnaires.

Les cristaux liquides de type thermotropes calamitiques sont au cœur même de ce projet de recherche. Il s'avère donc opportun de traiter de façon plus explicite ce type de mésophase.

1.1.2 Types de mésophases pour les thermotropes calamitiques

Les cristaux liquides thermotropes calamitiques étudiés possèdent des chaînes terminales flexibles et un corps rigide polyaromatique. Le comportement dualiste des mésophases vient de l'association de la mobilité inhérente des chaînes aliphatiques avec le caractère rigide des corps aromatiques. Il existe une multitude de mésophases pour ce type de cristaux liquides et celles-ci dépendent de l'organisation des molécules entre elles. La Figure 6 représente bien ces différentes mésophases qui sont classées selon leurs degrés d'ordre (à longue ou à courte distance).

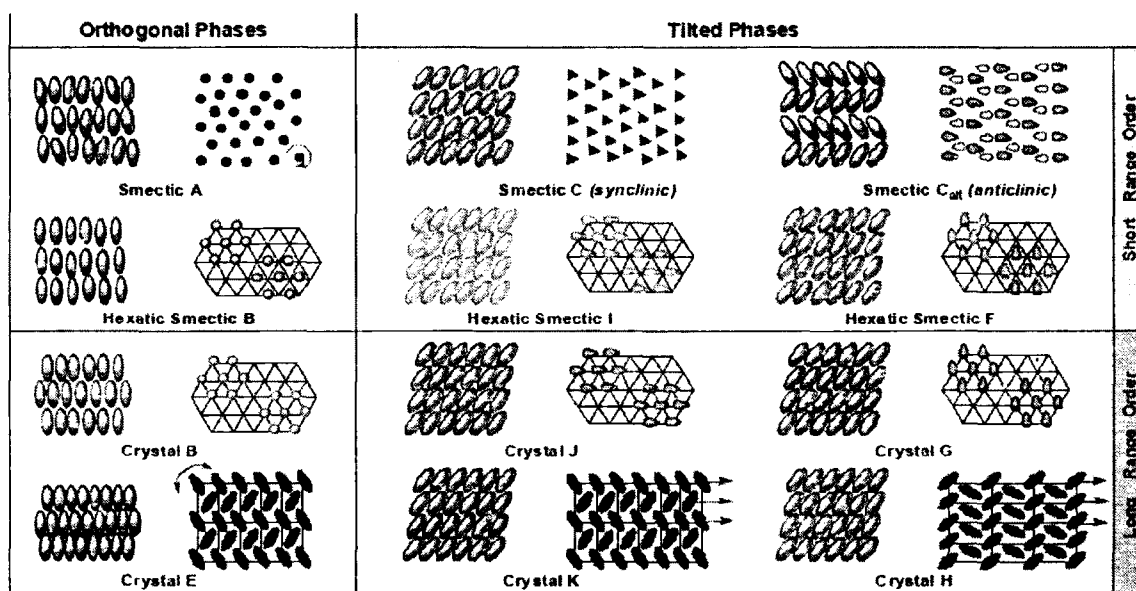


Figure 6. Types de mésophases pour les cristaux liquides thermotropes calamitiques.¹⁷

Dans le cadre de nos études, les mésophases qui nous intéressent sont les suivantes : les nématiques et les smectiques. La Figure 7 représente bien les mésophases intéressantes se retrouvant entre les liquides et les cristaux bien organisés en fonction de la température.

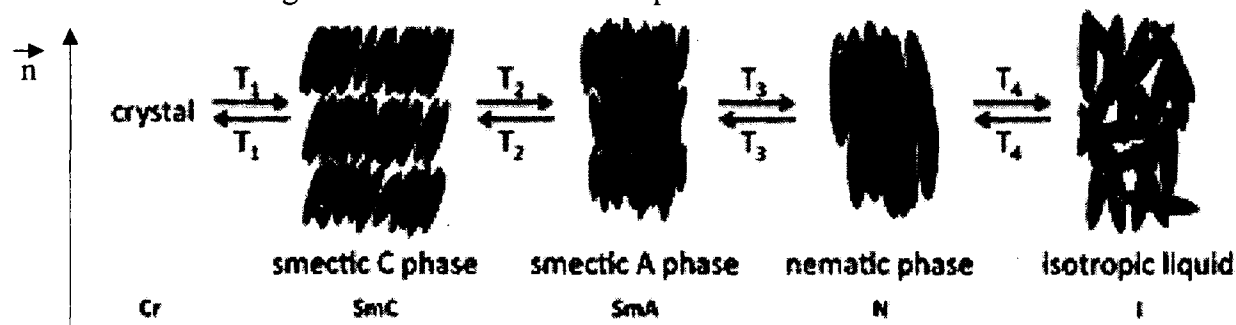


Figure 7. Types de mésophases cibles dans le cadre des travaux de recherche.¹⁸

1.1.2.1 La phase nématique

Les molécules se retrouvant dans une mésophase de type nématique (N) possèdent une structure organisée en une seule direction selon un axe directeur. On parle d'ordre orientationnel seulement car les molécules s'alignent selon un vecteur directeur \vec{n} . Cette mésophase possède une viscosité comparable à celle des liquides. Les textures, de type Schlieren, au microscope en lumière polarisée (MOP) sont caractéristiques de cette mésophase. L'origine du nom vient du grec et signifie « fil ». L'organisation des molécules dans la phase N ainsi que la texture de type Schlieren au MOP sont représentées à la Figure 8.

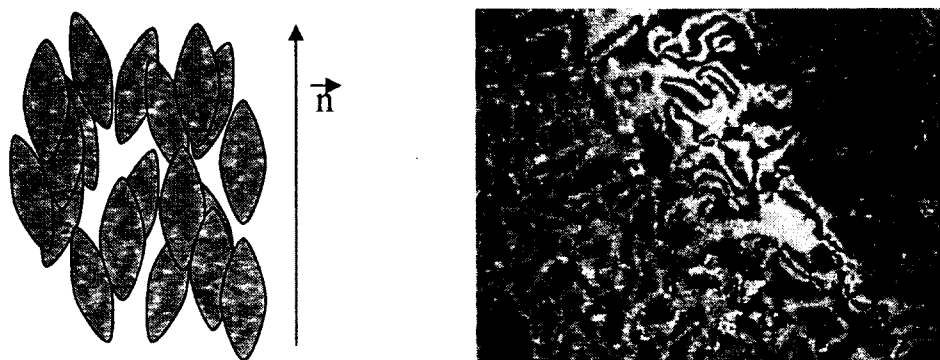


Figure 8. Représentation de la phase N où les molécules sont orientées selon un directeur \vec{n} et image au MOP d'une texture de type Schlieren pour la phase N.

1.1.2.2 Les phases smectiques

Le terme smectique prend son origine du mot grec *smegta* qui signifie « savon ». En effet, les savons, à certaines concentrations, peuvent former des phases smectiques. Les molécules dans la phase smectique possèdent un ordre orientationnel, comme au sein de la mésophase nématique, mais possèdent également au moins un ordre positionnel. Celles-ci s'organisent donc en couches et peuvent posséder une corrélation à courte ou à longue portée entre les couches selon le type de phase smectique. De façon générale, les phases smectiques possèdent une organisation en 2 ou 3 dimensions. Comme le montre la Figure 6, il existe une grande variété de phases smectiques. La notation et la classification des smectiques ont été définies par Sackmann et Demus¹⁹ où chaque lettre a été attribuée aux mésophases de manière chronologique de leur découverte. La classification se fait à partir des informations sur le positionnement du centre de masse et de l'axe directeur.

1.1.2.2.1 Smectique A

La mésophase smectique A (SmA) a été la phase smectique découverte en premier et elle est la moins organisée comparativement aux autres. Les molécules au sein de cette phase sont stratifiées en couches et le directeur est perpendiculaire aux couches. Il est important de noter que c'est l'organisation des centres de masse des molécules à l'intérieur de la couche qui est désordonnée comme au sein d'un liquide. La Figure 9 représente les molécules dans une mésophase SmA.

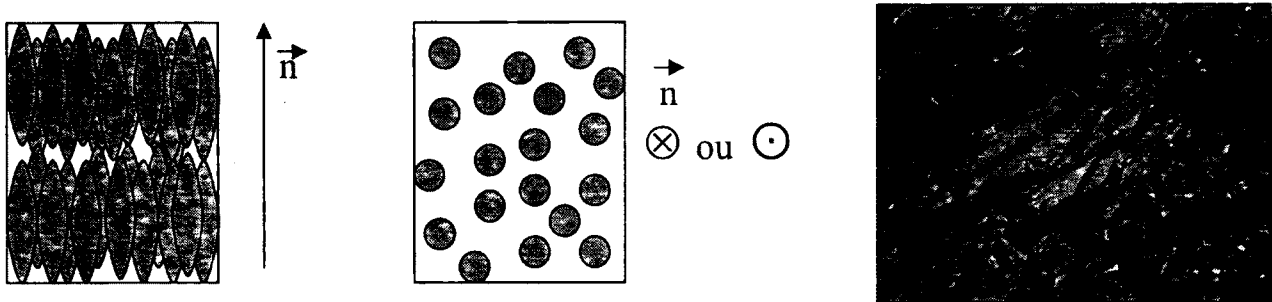


Figure 9. Représentation de la phase SmA : à droite vue de l'organisation dans les couches et à gauche vue latérale. Image au MOP d'une texture de type conique focale pour la phase SmA.

Dans la mésophase SmA, il y a libre rotation autour du directeur et les réflexions horizontales et verticales entre les couches sont permises par la symétrie donc, la phase appartient au groupe de symétrie $D_{\infty h}$. En MOP, cette mésophase est caractérisée par des textures de type conique focale, montrées également dans la Figure 9.

1.1.2.2.2 Smectique C

Il existe une légère différence entre les mésophases smectique A et smectique C (SmC). Dans la phase SmC, les molécules se trouvent désorganisées également au sein des couches, la différence réside dans le fait que le directeur \vec{n} est incliné d'un angle θ par rapport à la normale aux couches. Comme l'inclinaison réduit les opérations de symétrie permises, la mésophase SmC appartient au groupe de symétrie C_{2h} . En MOP, cette mésophase est caractérisée par des textures de type conique focale brisée ou des textures en Schlieren, montré dans la Figure 10, dépendamment de la préparation de l'échantillon. La Figure 10 représente les molécules dans une mésophase SmC.

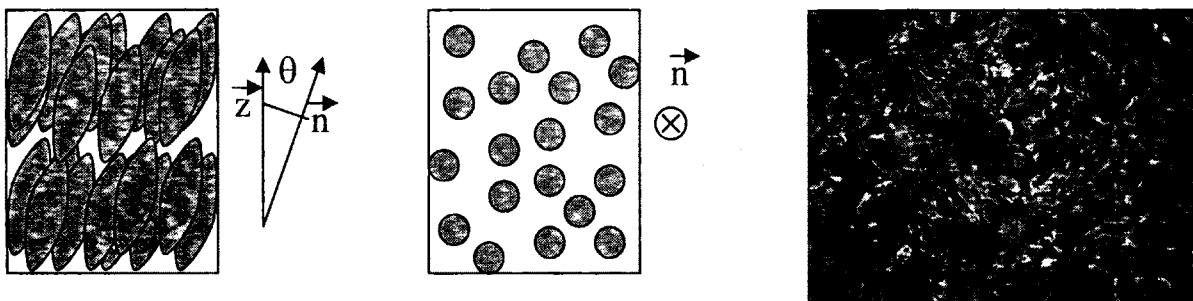


Figure 10. Représentation de la phase SmC : à droite vue de l'organisation dans les couches et à gauche vue latérale. Image au MOP d'une texture de type conique focale brisée pour la phase SmC.

1.1.2.2.3 Smectique C chiral

Lorsque la chiralité est ajoutée au sein d'un matériau présentant une mésophase de type SmC, on parle alors d'une mésophase de type smectique C chiral (SmC*). L'organisation des molécules ressemble fortement à celle retrouvée dans la mésophase SmC, à la seule différence que les molécules forment une hélice représentée par la Figure 11.



Figure 11. Représentation de la phase SmC* : Formation d'une hélice. Image au MOP d'une texture de type « Plane layers dip » pour la phase SmC*.

La chiralité au sein d'une mésophase SmC*, pour un mésogène énantio-enrichi, inhibe l'opération de symétrie retrouvée dans le groupe C_{2h} de la phase SmC. Le groupe de symétrie relié à cette mésophase particulière devient C_2 . L'exclusion du plan de symétrie permet à une propriété vectorielle, portée par le centre chiral, tel le moment dipolaire, de s'accumuler à l'échelle macroscopique et de créer une polarisation spontanée. Cette phase possède donc des propriétés ferroélectriques.

Les textures de la mésophase SmC^* en MOP sont aussi très caractéristiques. Elles sont de type « Plane layers dip » soit des formes d'ondulations à l'intérieur des domaines comme le montre l'image de droite de la Figure 11.

1.1.2.3 Les autres phases smectiques

Comme le montre la Figure 6, il existe plusieurs types de phases smectiques. Les phases SmA et SmC , décrites plus haut, sont dites smectique désordonnées. Toutes les autres phases smectiques sont dites organisées, car elles présentent différents niveaux d'ordre dans les plans alors que les SmA et SmC sont isotropes à l'intérieur de ces mêmes plans. Dans le cadre de cet ouvrage, ce sont les SmA et SmC qui sont traités mais il reste intéressant d'appréhender quelques unes des phases smectiques organisées.

Dans la phase smectique B (SmB), les molécules se placent dans des couches comme dans la phase SmA , mais à l'intérieur des plans, elles possèdent une structure hexagonale comme le montre la Figure 12. Les couches demeurent mobiles les unes par rapport aux autres.

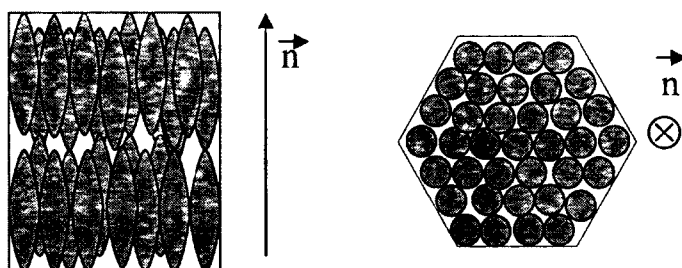


Figure 12. Représentation de la phase SmB . À droite vue de l'organisation dans les couches et à gauche vue latérale.

De façon analogue aux SmC , les phases smectique F (SmF) et smectique I (SmI) correspondent à la phase SmB avec le directeur \vec{n} incliné par rapport à la normale des couches. Ce qui distingue la phase SmF à SmI est la direction de l'inclinaison. Pour la SmF , l'inclinaison est vers le côté de l'hexagone tandis que pour la SmI , l'inclinaison pointe vers le sommet de l'hexagone.²⁰ La phase smectique G (SmG) a également une structure hexagonale inclinée au sein d'une couche, mais en plus, il y a une corrélation de ces structures entre les couches.

1.2 Polymorphisme liquide cristallin : Dynamique des transitions de phases

Un mésogène peut exprimer plus d'une phase liquide cristalline. Pour un mésogène calamitique thermotrope, les mésophases sont rencontrées en ordre décroissant d'organisation lorsque la température est augmentée. Ceci est plutôt intuitif, car lorsque la température augmente, l'énergie thermique vient dissiper l'ordre des structures.

Dans les cristaux liquides calamitiques, représentés comme des ellipsoïdes munis de chaîne terminale flexible, montrés à la Figure 13, deux types d'interactions moléculaires peuvent expliquer l'apparition des mésophases entre le liquide isotrope et le cristal. Ces deux types sont décrits par l'interaction corps rigide-corps rigide et par celle des chaînes flexibles-chaînes flexibles. Les interactions entre les corps-rigide et les chaînes flexibles sont très faibles comparativement aux deux types stipulées plus haut. Les paragraphes suivant tracent un trajet de la dynamique des transitions de phases.

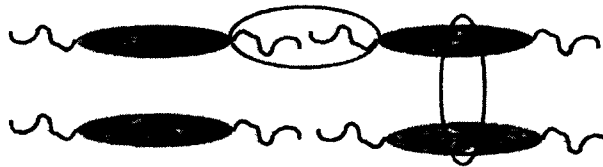


Figure 13. Deux types d'interactions moléculaires prédominantes.

La Figure 14 est une représentation de la dynamique des transitions de phases pour un cristal liquide calamitique thermotrope lorsqu'on diminue la température. Les mésophases obtenues en baissant la température à partir du liquide sont les suivantes : les smectiques désorganisés, N, SmA, SmC et les smectiques organisés (comme par exemple les SmB, SmF, SmG, SmI).

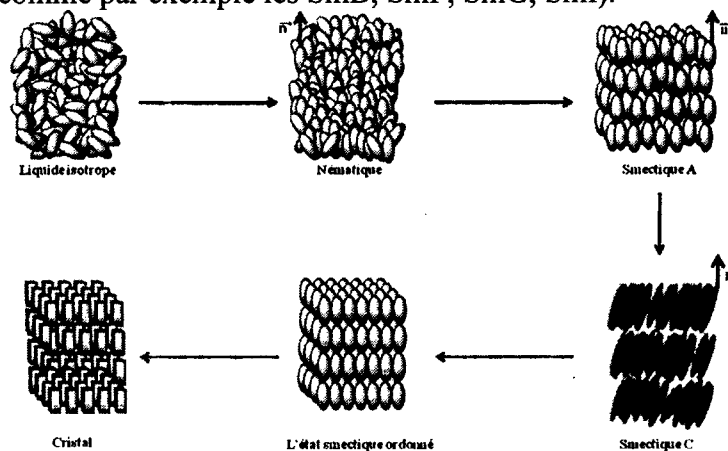


Figure 14. Polymorphisme liquide cristallin : Dynamique des transitions de phases.

Pour la transition isotrope-nématique, l'agitation thermique peut être vaincue par les interactions fortes entre les molécules. Celles-ci perdent donc une partie de leur liberté de rotation autour de leur axe perpendiculaire.

Pour la transition nématique-smectique A, les corps rigides ainsi que les chaînes se séparent pour former des couches de types smectiques. Les interactions entre les corps rigides deviennent plus fortes que l'agitation thermique et figent le mouvement des mésogènes. Par contre, les interactions entre les chaînes flexibles ne sont pas encore assez fortes et entraînent un mouvement de translation entre les plans. La phase nématique n'est pas toujours présente au sein de cette dynamique. Dans ce cas, la barrière pour freiner la rotation des molécules sur l'axe transversal est située près ou en dessous de la barrière pour freiner la translation le long de l'axe longitudinal.

En ce qui concerne la transition de phase SmA à SmC, elle s'explique par une domination encore plus grande de l'interaction corps rigide-corps rigide sur le bruit thermique qui force un rapprochement des molécules. Les mésogènes s'inclinent alors pour augmenter la densité des couches tout en étant libres de tourner le long de l'axe longitudinal.²¹

Finalement, les transitions SmC vers une phase smectique cristalline puis vers le cristal proviennent des interactions entre les chaînes flexibles qui finissent par figer complètement tous les mouvements et par les interactions des corps-rigide qui se retrouvent à plus longue portée. Il est certain que dans la phase smectique cristalline, le mésogène possède toujours la capacité de tourner autour de son axe longitudinal, mais pas autant que dans les autres phases. Si le processus de fixation des mouvements par le biais des chaînes flexibles est lent, ceci augmente les chances de former cette phase smectique cristalline.

1.3 Structure moléculaire des cibles synthétiques

Dans la section suivante, les cibles synthétiques, pour l'étude en question, seront présentées dans un premier temps. Par la suite, une discussion élaborera les fonctionnalités que possèdent ces cibles moléculaires, car il est très important de relier l'influence des paramètres architecturaux sur les propriétés voulues lors de la conception des cristaux liquides. Il existe de nombreuses relations entre la

nature des mésophases et la structure moléculaire des mésogènes. Cette section analysera la molécule selon ses paramètres architecturaux pour faire ressortir ces relations.

1.3.1 Les cibles synthétiques

Dans le cadre de cette étude, les molécules qui ont été synthétisées sont similaires à celles répertoriées dans la littérature^{13,14}. Notre étude consiste à étudier le polymorphisme liquide cristallin de cinq différentes familles. La modification entre les familles est la nature et la position des groupements se retrouvant sur le cycle aromatique, à proximité d'un groupement sulfinate d'ester ; cette partie du mésogène est appelée tête polaire. La différence au sein des différentes familles réside au niveau de la longueur de la chaîne aliphatique sur l'extrémité du corps rigide. La Figure 15 montre les cibles synthétiques réalisées dans le cadre de ce travail de recherche.

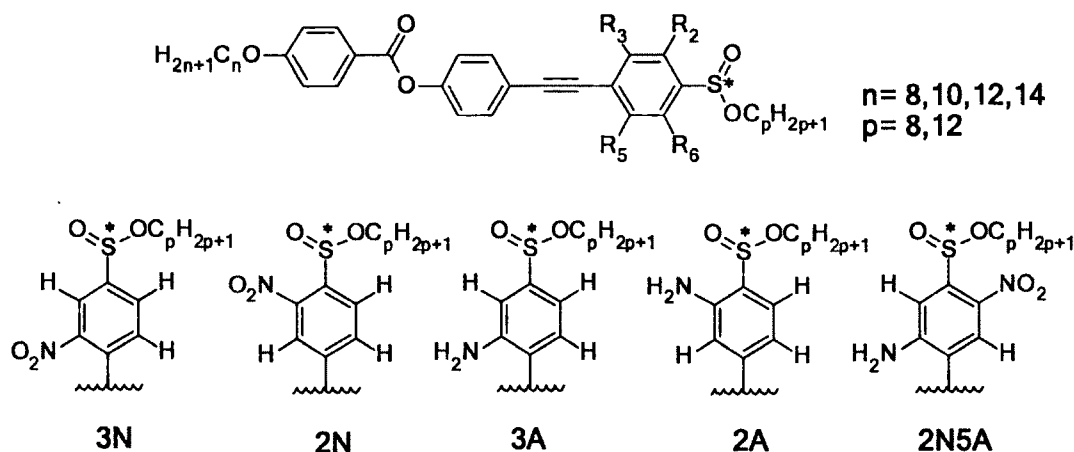


Figure 15. Cibles synthétiques.

La nomenclature utilisée dans cet ouvrage pour décrire les composés est basé sur la longueur des chaînes aliphatiques, de part et d'autre du mésogène, ainsi qu'à la nature et à la position du groupement. Pour les groupements sur la tête polaire, le N correspond au groupement nitro tandis que le A, au groupement amino. Le chiffre qui accompagne les groupements correspond à la position de celui-ci par rapport au sulfinate d'ester. En ce qui concerne les chaînes aliphatiques, les lettres n et p servent à désigner le nombre de carbones dans les chaînes terminales. Par exemple, le mésogène nommé **12n-3A-8p**, correspond à un mésogène possédant une chaîne terminale de 12 carbones sur le corps rigide, un groupement amino en position 3 ainsi que chaîne alkyle de 8 carbones sur la tête polaire.

1.3.2 Corps rigide

Le corps rigide joue un rôle fondamental dans l'anisotropie du composé et il est responsable du compromis moléculaire qui amène les propriétés mésogéniques. De façon générale, il doit posséder une longueur plus grande que la largeur de la molécule. Les mésogènes doivent être conçus pour être linéaire afin de favoriser l'assemblage co-parallèle des molécules. Il existe plusieurs types de corps rigide : tolane, cyclohexane, pyridine, cholestérol, naphthalènes, biphenyle, etc..²² Le choix des corps rigides se fait selon le type de cristaux liquides que l'on souhaite obtenir. Par exemple, les cycles saturés donnent généralement des composés ayant une phase nématique sur une grande plage de température que ceux qui possèdent uniquement des cycles aromatiques. Fait intéressant, la diminution de l'ampleur d'un système π délocalisé diminue les interactions entre les molécules et peut améliorer ou non l'empilement parallèle des molécules. Généralement, les noyaux aromatiques sont utilisés comme corps rigide car ils amènent une bonne stabilité thermique lors de la formation de mésophases.²³

Le corps rigide, montré par une accolade dans la Figure 16, utilisé dans les cibles synthétiques de l'étude, est formé de trois cycles aromatiques. Ce nombre de cycles aromatiques permet d'étendre au maximum la conjugaison afin d'augmenter la stabilité du système et ainsi favoriser la mésophase désirée, soit la SmC.

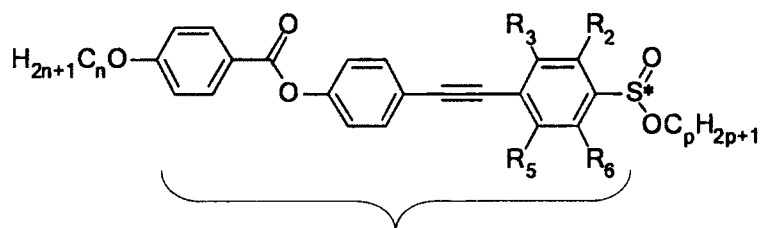


Figure 16. Cibles synthétiques – Représentation du corps rigide.

1.3.3 Jonctions centrales

Les jonctions centrales permettent de former un lien entre les cycles des corps rigides. Les jonctions centrales sont des groupements capables de garder la linéarité et la rigidité du système. L'insaturation permet d'étendre la conjugaison et de stabiliser le système par résonance. De plus, les groupements de nature dipolaire permettent, par des effets d'attractions dipôle-dipôle intermoléculaires, d'augmenter la compacité du système et d'apporter une bonne stabilité thermique. Dans la littérature, il existe une multitude de groupements jouant le rôle de jonction centrale et leur influence sur le polymorphisme

liquide cristallin est très diversifiée.^{23,24} Le Tableau 1 montre les groupements de jonction les plus couramment utilisés. De façon générale, les groupements les plus rigides donnent le plus de mésophases, mais une jonction aussi flexible qu'un éthane peut, dans certains cas, donner des mésophases.²⁵ Autre exemple, les groupements comme -O- ou -CH₂- créent un grand angle au sein des corps rigides des calamitiques, ce qui fait qu'ils ne donnent des mésophases que dans de très rares cas.

Tableau 1. Jonctions centrales les plus couramment utilisées.²⁶

Groupement	Structure	Groupement	Structure
Ester		Acétylène, tolane	$R \equiv R$
Diazo		Stylbène	
Anil, base de Schiff		Diacétylène	$R \equiv \equiv R$
Azoxy		Thioester	

Dans le cas des mésogènes étudiés ici, les jonctions centrales sont encadrées dans la Figure 17, il s'agit d'une liaison triple ainsi que d'un groupement ester en conformation *O*-cis. La liaison triple a été choisie car elle permet de conserver la linéarité du système en plus de déployer la conjugaison. Le groupement ester permet d'augmenter la compacité du système par sa nature dipolaire. Ce groupement est représenté en conformation cis pour deux raisons; l'effet stérique et l'effet orbitalaire secondaire.

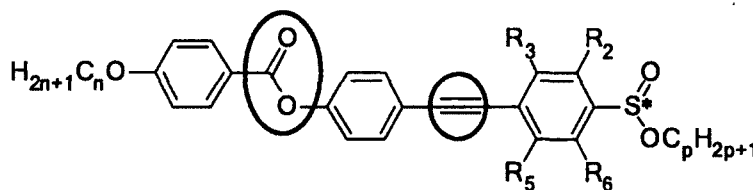


Figure 17. Cibles synthétiques – Représentation des jonctions centrales.

1.3.4 Groupements terminaux

Les groupements terminaux donnent l'équilibre du caractère polaire-apolaire (hydrophile-hydrophobe) nécessaire à l'obtention de mésophases. Les groupements terminaux les plus utilisés sont les alkyles ou les alkoxy, bien qu'il existe aussi des chaînes sililées et fluorées afin d'augmenter la diversité des groupements terminaux. La forme alkoxy donne généralement plus de phases smectiques que la forme alkyle.⁸ Cette observation se retrouve particulièrement marquée pour les molécules de la phase SmC car celles-ci renforcent le système par des interactions dipolaires entre les corps rigides.

Il a été déterminé de façon empirique, que les chaînes alkyles courtes favorisent les phases nématiques et SmA tandis que les chaînes alkyles moyennes à longues favorisent davantage les phases de type SmC et SmB.²⁷ Comme dans le cas des corps rigides, un équilibre entre la rigidité et la flexibilité est nécessaire pour l'apparition des mésophases. Des chaînes trop longues emmènent un comportement liquide trop important mettant ainsi fin au compromis moléculaire existant dans les cristaux liquides. Dans le cadre de ce travail, les deux groupements terminaux utilisés sont des alkoxy, l'un d'eux est un éther situé directement sur le corps rigide et l'autre fait partie du groupement sulfinate d'ester. Les groupements terminaux utilisés dans nos mésogènes sont encerclés dans la Figure 18.

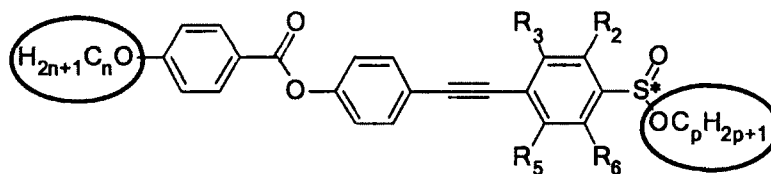


Figure 18. Cibles synthétiques – Représentation des groupements terminaux.

Il existe des groupements terminaux autres que les chaînes alkyles et alkoxy. Ceux-ci peuvent donner lieu à des mésogènes intéressants. Par exemple, la série d'homologues nommée 4-n-alkyl-4'-cyanobiphényle, représentée à la Figure 19, possède une chaîne alkyle, mais aussi un groupement polaire, un cyano.²⁸ Ce composé forme des phases nématiques et aussi des bicouches smectiques en raison de leur fort dipôle parallèle avec le corps rigide.

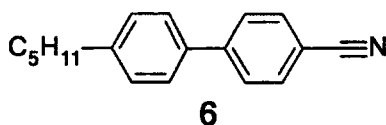


Figure 19. Structure du 5CB.

1.3.5 Condition pour l'obtention de la mésophase SmC

De façon générale et purement empirique, il existe des conditions au niveau structural pour favoriser l'obtention de la phase SmC, phase désirée dans le cadre de ce projet.²⁹ Le corps rigide doit être le plus long possible pour permettre d'étendre la conjugaison et d'augmenter la rigidité. Le mésogène doit également posséder deux chaînes latérales aliphatiques assez longues, soit de plus de quatre carbones. La structure moléculaire doit être la plus symétrique possible et enfin, doit posséder deux dipôles terminaux à la jonction entre les chaînes latérales et le corps rigide afin d'augmenter la stabilité thermique de la phase SmC.

1.3.6 Groupements sulfinates d'ester

Dans le cadre de nos études, le choix d'inclure un sulfinat d'ester dans les cibles synthétiques permet d'apporter la chiralité au sein du mésogène. L'information de l'asymétrie moléculaire s'entend macroscopiquement et produit des changements au niveau du polymorphisme liquide cristallin ainsi qu'au niveau de ces applications technologiques. Dans la Figure 20, le groupement sulfinat d'ester y est encerclé; l'atome de soufre y est porteur d'un astérisque, indiquant la présence de chiralité.

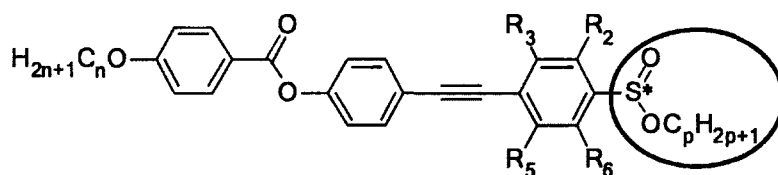


Figure 20. Cibles synthétiques – Représentation du sulfinat d'ester.

La chiralité au sein du mésogène réduit la symétrie de la phase SmC. La perte de symétrie se traduit par l'élimination du centre d'inversion et du plan de réflexion, ne gardant que l'axe de rotation d'ordre deux orthogonal au plan d'inclinaison des molécules. Ce type de phase appartient donc au groupe de symétrie C_2 . Cette réduction de symétrie conduit le système à chercher sa stabilité énergétique en induisant une précession hélicoïdale de l'axe d'inclinaison des molécules autour de la normale aux couches smectiques. La distance entre deux couches smectiques, de mêmes orientations moléculaires, est appelée « pas de l'hélice ».

La mésophase de type smectique C* possède un moment dipolaire permanent de composante transversale non nulle. L'introduction de la chiralité polarise le système par réduction de symétrie et la phase devient localement ferroélectrique et macroscopiquement héliélectrique.

1.3.6.1 Ferroélectricité

Le phénomène de ferroélectricité met en évidence une polarisation spontanée au-dessous d'une température dite de Curie (T_c). La température de Curie représente la température à laquelle le matériau perd son aimantation spontanée. La direction de cette polarisation spontanée est influencée par l'application d'un champ électrique externe. Ce phénomène est caractérisé, par un cycle d'hystérésis montré à la Figure 21 (E étant le champ électrique externe et P la polarisation spontanée) où l'on remarque que quand le champ électrique est nul, le matériau en question possède une polarisation spontanée. Lorsqu'un champ électrique y est appliqué, la polarisation change.

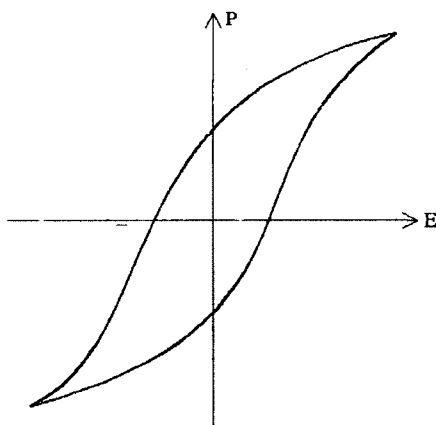


Figure 21. Cycle d'hystérésis pour un matériau ferroélectrique.

1.3.7 Condition pour l'obtention de la phase SmC* conduisant à de fortes valeurs de polarisabilité

Comme pour l'obtention d'une phase SmC, il existe aussi des conditions pour l'obtention de la mésophase SmC* avec de fortes valeurs de polarisations.²⁹ Plusieurs expériences montrent que plus le centre chiral et le moment dipolaire sont proches du corps rigide, plus la valeur de la polarisabilité est grande.³⁰ Ceci s'explique par l'arrangement latéral des molécules dans la SmC* qui est régi par des interactions entre les corps rigides. Les chaînes aliphatiques sont dans une conformation désordonnée,

la grande liberté conformationnelle de ces dernières induit macroscopiquement un couplage minimum entre le centre chiral et le moment dipolaire.

De plus, la chiralité et le moment dipolaire sur le corps rigide briseront au maximum la symétrie de type C_{2h} de la SmC pour la réduire, dans un cas idéal, au groupe de symétrie C_2 . Pour que la polarisabilité soit à son maximum, le moment dipolaire transversal doit être confondu avec le centre chiral. Cette condition est respectée dans le cadre de nos cibles synthétiques. Par ailleurs, une liaison ou un groupement hautement polarisée, dans notre cas un sulfinate d'ester, est susceptible d'induire dans le mésogène un fort moment dipolaire transversal à l'axe moléculaire.

1.3.8 Nature des groupements NO_2/NH_2

Les cibles synthétiques présentées à la Figure 15 montrent la présence d'un ou deux groupements fonctionnels sur la tête polaire contenant le sulfinate d'ester. Ces groupements permettent d'augmenter un comportement non linéaire en présence d'un champ électromagnétique fort généré par un laser. Le caractère donneur (groupement NH_2) / accepteur (groupement NO_2) conjugué par l'entremise d'un système π , permet aux électrons de se déplacer plus facilement dans une direction donnée, ce qui induit une polarisation plus forte ; c'est l'hyperpolarisabilité non linéaire (β). Les cibles synthétiques investiguées dans ce projet devraient révéler ce comportement physique. Des travaux antérieurs du professeur Soldera¹⁴, montrent par modélisation moléculaire, que ces cibles présentent des composantes d'hyperpolarisabilité très fortes, surtout pour la cible 2N5A. Il demeure important d'étudier le comportement de ces mésogènes contenant seulement un seul groupement sur la tête polaire comme systèmes modèles. La section suivante donne une définition de ce comportement physique afin de bien comprendre celui-ci au sein du projet de recherche.

1.3.8.1 L'optique non linéaire

Ce phénomène a été observé pour la première fois en 1961 et est représenté à la Figure 22.³¹ L'expérience consistait à faire traverser un faisceau laser de rubis, d'une longueur d'onde 694,3 nm au travers d'un cristal de quartz (CQ). À la sortie de celui-ci et après décomposition spectrale des différentes longueurs d'onde, l'équipe de recherche a observé 2 faisceaux différents qui correspondent à un doublement de la fréquence du laser de Rubis (représenté ici en longueur d'onde), soit des longueurs

d'onde de 694,3 nm, identique à la longueur d'onde incidente ainsi que de 347,2 nm, soit la moitié de la longueur d'onde introduite.

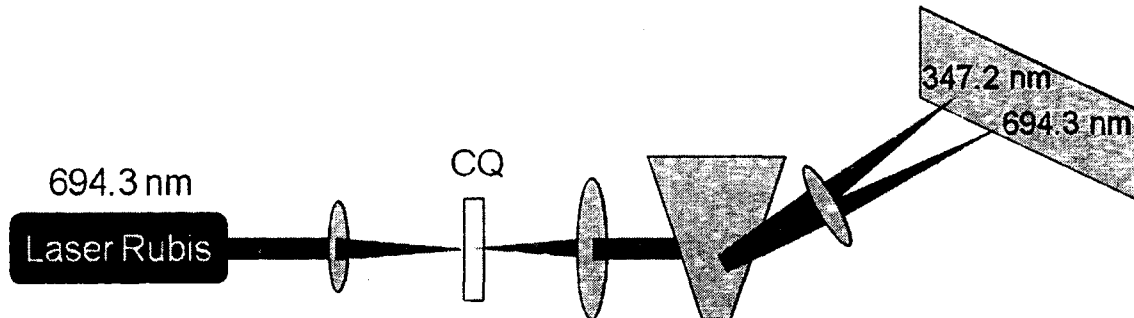
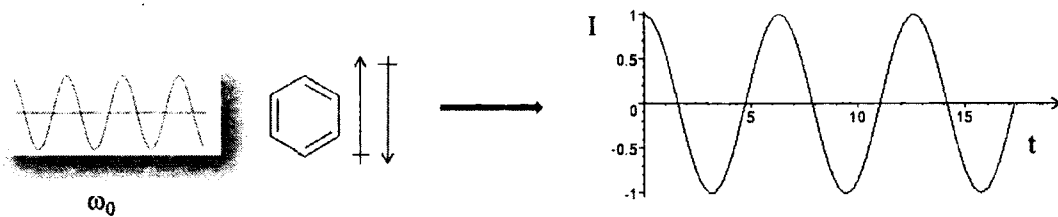


Figure 22. Représentation du doublement de la fréquence d'un cristal de quartz par un laser de rubis de longueur d'onde de 694 nm.

Afin de bien comprendre le phénomène de l'optique non linéaire, qui dépend de la présence de l'optique linéaire, il est intéressant de comparer les deux phénomènes. La Figure 23 est une représentation des deux manifestations dans deux différents composés.

Optique linéaire:



Optique non-linéaire:

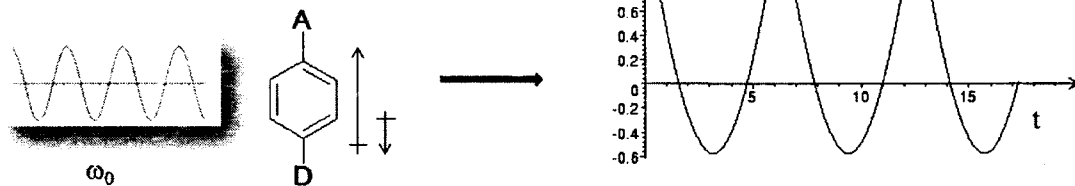


Figure 23. Représentation de l'optique linéaire, en haut et l'optique non linéaire en bas.
(I représente l'intensité et t le temps)

À titre de comparaison, la molécule de benzène est utilisée pour expliquer l'optique linéaire. Le déplacement des électrons dans ce type de molécule est le même vers le haut que vers le bas. Les vecteurs de polarisation sont donc de même grandeur, mais de sens opposés. Lorsque cette molécule est soumise à un champ électromagnétique généré par un laser avec une fréquence de ω_0 , le graphique de la réponse en fonction du temps nous montre que l'intensité vers le haut est la même que celle vers le bas en raison du mouvement similaire des électrons.

Lorsque ce composé est modifié par l'introduction d'un groupement attracteur (A) et d'un groupement donneur (D) de part et d'autre du cycle aromatique, le déplacement des électrons est modifié. Les électrons sont largement plus déplacés vers le groupement A que vers le groupement D. Les vecteurs de la polarisation du composé sont donc de différentes grandeurs, mais toujours de sens opposés. Lorsqu'un laser est appliqué au composé, le graphique de la réponse en fonction du temps est différent de celui obtenu pour le comportement linéaire. C'est-à-dire, que l'intensité vers le haut, qui représente le déplacement électronique vers les groupements A, est beaucoup plus importante que l'intensité vers le bas, soit vers les groupements D.

La Figure 24 montre les deux comportements sur le même graphique. Une transformée de Fourier sur la courbe représentant le comportement non linéaire, montre deux fréquences ; l'une de même fréquence que l'onde incidente (ω) et une autre représentant le double de cette fréquence (2ω).

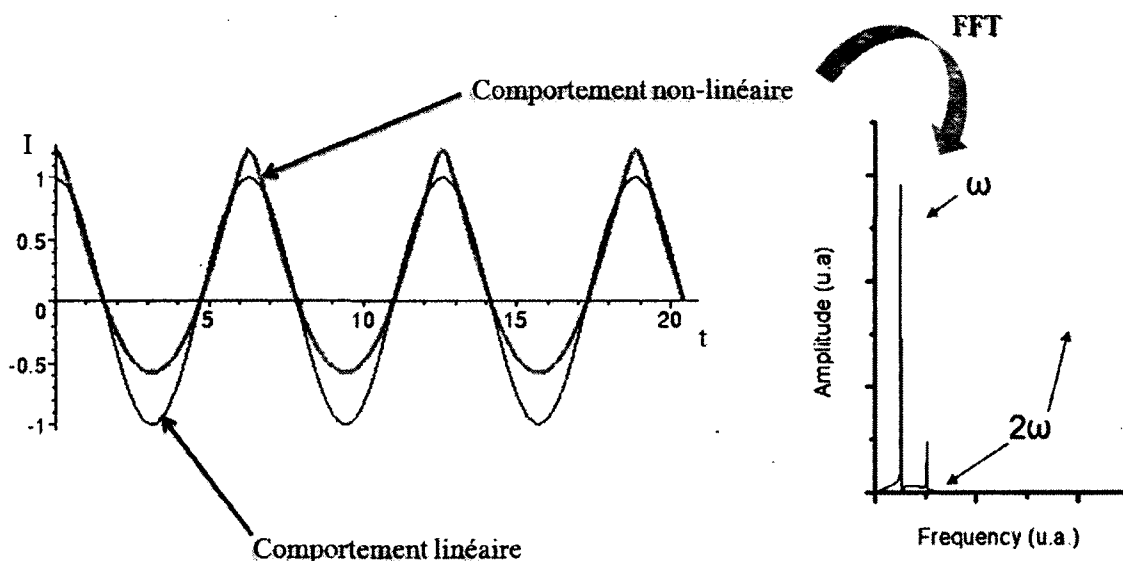


Figure 24. Représentation des deux comportements sur le même graphique (à gauche) et le graphique de l'amplitude en fonction de la fréquence après une transformée de Fourier (à droite).

Ce comportement se répercute au niveau macroscopique si l'arrangement des molécules est non centrosymétrique (énantio-enrichi). Le moment dipolaire moléculaire s'écrit sous la forme d'un développement limité selon l'équation 1.

$$\mu = \mu_o + \alpha E + \beta E^2 + \dots \text{Équation 1}$$

Celui-ci est égal au moment dipolaire initial μ_0 plus la contribution de la polarisation d'ordre un fois le champ électrique, plus la polarisabilité d'ordre deux, soit l'hyperpolarisabilité, fois le champ électrique au carré. Cette addition se continue à des degrés supérieurs où les valeurs deviennent de plus en plus petites. Cette expression mathématique découle d'une expansion d'une série de Taylor, décrite dans l'équation 2.³²

$$\mu = \mu_o + \alpha_{ij} E_j + \frac{1}{2} \beta_{ijk} E_j E_k + \frac{1}{6} \gamma_{ijk} E_j E_k E_l + \dots \text{Équation 2}$$

Au niveau macroscopique, la forme mathématique de l'équation est comparable à celle établie au niveau moléculaire, mais les termes sont directement reliés à la polarisation macroscopique. Dans l'équation 1, les termes de la polarisabilité d'ordre un et deux sont remplacés par la susceptibilité électrique d'ordre un et deux, soit la grandeur caractérisant la polarisation créée par un champ électrique au sein du matériau.

$$P = P_o + \chi^{(1)} E + \chi^{(2)} E^2 + \dots \text{Équation 3}$$

La différence majeure entre l'optique linéaire et l'optique non linéaire réside au sein des grandeurs des différents termes soulevés dans les équations 1 et 3 et aussi par la force du champ électrique généré par un laser. Pour l'optique linéaire les valeurs des termes de l'hyperpolarisabilité β et de la susceptibilité électrique d'ordre deux $\chi^{(2)}$ sont tellement petites qu'elles sont négligeables. Dans le cas de l'optique non linéaire, ces termes possèdent une grandeur beaucoup plus importante les rendant ainsi non négligeables et il est important d'en tenir compte lors de la mesure du moment dipolaire moléculaire et de la polarisabilité moléculaire.

1.3.9 L'association entre CLF et ONL

Il n'est pas anodin d'associer les CLF et l'ONL dans les cristaux liquides. La principale contrainte en ONL est d'obtenir l'arrangement des molécules sous forme non centrosymétrique (énantio-enrichi). C'est-à-dire que lorsque deux mésogènes sont alignés en sens inverse l'un par rapport à l'autre, leurs effets en ONL s'annulent : l'assemblage devient donc centrosymétrique. Les CLF possèdent la non centrosymétrie, apportée par la présence du centre chiral, pour obtenir des propriétés en ONL.

Toutefois, la composante maximale de l'hyperpolarisabilité (β_{\max}) se trouve le long du corps rigide et ne bénéficie donc que très peu de la non-centrosymétrie apportée par la chiralité car elle est perpendiculaire à l'axe de symétrie C_2 . La Figure 25 montre la position de l'hyperpolarisabilité maximale (β_{\max}) et de la polarisation (P) chez les CLFs.

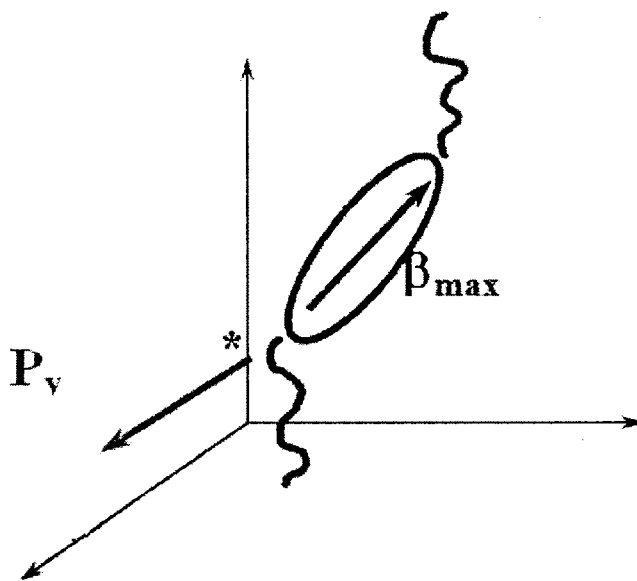


Figure 25. Représentation de la position de l'hyperpolarisabilité maximal (β_{\max}) et de la polarisation (P) chez les CLFs.

La solution pour obtenir un CLF actif en ONL réside entre le couplage de la non-centrosymétrie et de l'hyperpolarisabilité. Les cibles synthétiques de cette étude respectent cette condition, car les chromophores actifs en ONL sont disposés en position transversale du corps aromatique, soit à proximité du centre chiral. De cette façon, la composante de l'hyperpolarisabilité maximale bénéficie davantage de la non-centrosymétrie apportée par le sulfinat d'ester chiral.

1.4 Association de la modélisation moléculaire et de l'expérimental

L'association de plusieurs branches de la chimie rend souvent les études scientifiques plus diversifiées et plus crédibles. Dans le cadre de cette étude sur les cristaux liquides ferroélectriques conçus pour l'optique linéaire, la modélisation moléculaire est un outil intéressant et complémentaire aux résultats expérimentaux. Au début du projet de recherche, la simulation multi-échelles a été utilisée afin de prévoir certains comportements des cibles synthétiques. Dans un premier temps, la simulation de type *ab initio*, qui est le premier niveau de simulation multi-échelles reliée à la mécanique quantique, a été exécutée afin de calculer la projection du tenseur de l'hyperpolarisabilité β aux cibles moléculaires sur l'axe de symétrie C_2 du matériau. Par la suite, la simulation de type atomistique a été réalisée afin de percevoir le comportement liquide cristallin de la phase SmC*. Cette méthode de simulation utilise des paramètres associés à des interactions entre atomes moyennées et calculées par méthode *ab initio* ou déterminées expérimentalement. La Figure 26 montre les cibles mésogéniques issues de ces outils de simulation. L'association des modélisations *ab initio* et atomistique permet de trouver une valeur de l'hyperpolarisabilité moyenne, $\langle\beta\rangle$, selon l'axe C_2 . L'essence même du projet est de trouver une corrélation entre $\langle\beta\rangle$, propriété microscopique et la susceptibilité électrique d'ordre deux $\chi^{(2)}$, propriété macroscopique du matériau.

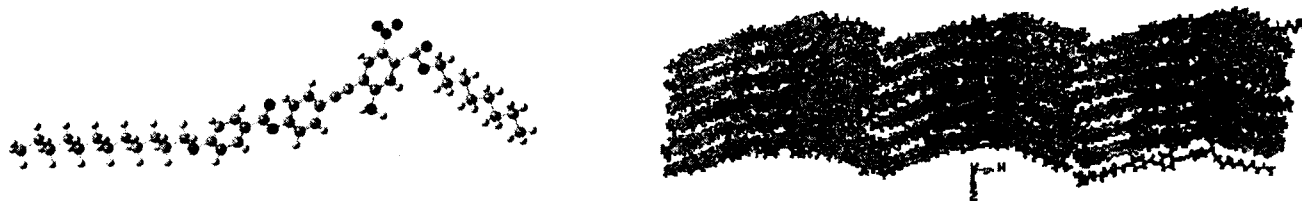


Figure 26. Représentation des cibles mésogéniques issues de la simulation, *ab initio* (à gauche) et atomistique (à droite).

En ce qui concerne l'aspect expérimental, qui est le centre d'intérêt principal de ce travail, la synthèse organique est un outil important afin de fabriquer physiquement les composés souhaités. La synthèse organique de type racémique et la séparation des énantiomères, suivi de la caractérisation physico-chimique permet d'étudier le polymorphisme liquide cristallin de la mésophase souhaitée, soit la phase SmC*. Par la suite, des mesures expérimentales de la susceptibilité électrique d'ordre deux $\chi^{(2)}$, réalisées à l'aide d'un laser, permettra de trouver la corrélation entre $\langle\beta\rangle$ et la susceptibilité électrique d'ordre deux $\chi^{(2)}$.

1.5 Applications

Les applications des cristaux liquides sont de plus en plus importantes et leurs potentiels technologiques restent toujours en plein essor. Dans la section suivante, il sera questions de trois applications directement reliées aux cibles mésogéniques traitées dans ce projet.

1.5.1 Simulation

Puisque ce projet relie la simulation multi-échelles et les résultats expérimentaux, une comparaison entre les deux résultats obtenus sera intéressante. Par ailleurs, les valeurs expérimentales permettront de valider la méthode de simulation multi-échelles développée au sein du laboratoire du Professeur Armand Soldera. Cette validation, permet dans un futur rapproché, d'étendre de façon plus large de nouvelles propriétés intéressantes des matériaux et d'élaborer de nouvelles cibles synthétiques.

1.5.2 Faisceaux lasers

Les matériaux possédant la propriété de générer des phénomènes d'optique non linéaire sont susceptibles de permettre un meilleur contrôle dans l'utilisation des faisceaux lasers. Ces matériaux seraient aptes à offrir une meilleure conversion de la fréquence optique ainsi que d'améliorer la modulation spatiale de la lumière.³³

1.5.3 Systèmes d'affichage à cristaux liquides

Les systèmes d'affichages à cristaux liquides, «*Liquid Crystal Display*» (LCD) sont de plus en plus répandus, populaires et le nombre d'études technologiques pour améliorer leur performance ne cessent d'augmenter. Les premiers systèmes d'affichages à cristaux liquides étaient constitués de mésogènes nématiques (N) et portait le nom de *Twisted Nématique*. Le cristal liquide présentant une phase nématique stable à température ambiante est placé entre deux électrodes transparentes et de deux verres polariseurs croisés. Les mésogènes sont orientés de façon précise après un frotage à l'aide d'un polymère. Le frotage permet de former un quart d'hélice entre les deux plaques de direction perpendiculaire. La lumière qui passe par le premier polariseur, lorsque le potentiel sur les plaques est

nul, peut ressortir au niveau de l'autre polariseur, car la polarisation a subi une rotation en passant au travers de l'hélice. Lorsqu'on applique un potentiel électrique sur les cellules, les mésogènes s'alignent selon le champ électrique à cause de l'anisotropie du composé et produisent un bris de l'hélice. La lumière ne subit plus de rotation et elle ne peut donc plus passer à travers le deuxième polariseur. Ce système d'affichage a le désavantage de posséder un temps de relaxation relativement lent à potentiel neutre, ce qui les rend inutilisables dans les écrans de télévision.

L'utilisation des phases smectiques chirales ferroélectrique dans les systèmes d'affichages présente plus de performance que les «*Twisted Nematics*». En effet, la présence dans cette mésophase d'une polarisation non nulle permet d'aboutir, par le fort couplage entre l'orientation des molécules et un champ électrique externe, à des systèmes d'affichage (électro-optique) avec de très brefs temps de réponse. Cependant dans la SmC^* , à cause de la présence de l'hélice, l'orientation des molécules n'est pas uniforme à l'échelle macroscopique. Ce problème a été résolu en 1980 par Clark et Lagerwall³⁴, qui ont développé des «*Surface Stabilized Ferroelectric Liquid Crystal*» (SSFLC). Les SSFLC possèdent une géométrie qui force l'orientation uniforme des mésogènes sur un large domaine de surface et induit un déroulement spontané de l'hélice. Dans ces conditions, les axes principaux des molécules s'orientent parallèlement aux surfaces et permettent de distinguer deux états d'orientation du directeur \vec{n} des molécules, formant avec la normale du plan des couches un angle $+\theta$ ou $-\theta$ selon la direction du champ électrique et de la polarisation spontanée, qui reste perpendiculaire au plan d'inclinaison. La Figure 27 représente la SmC^* dans la géométrie SSFLC où P est la polarisation ferroélectrique, n le directeur moléculaire et z la normale aux plans smectiques.

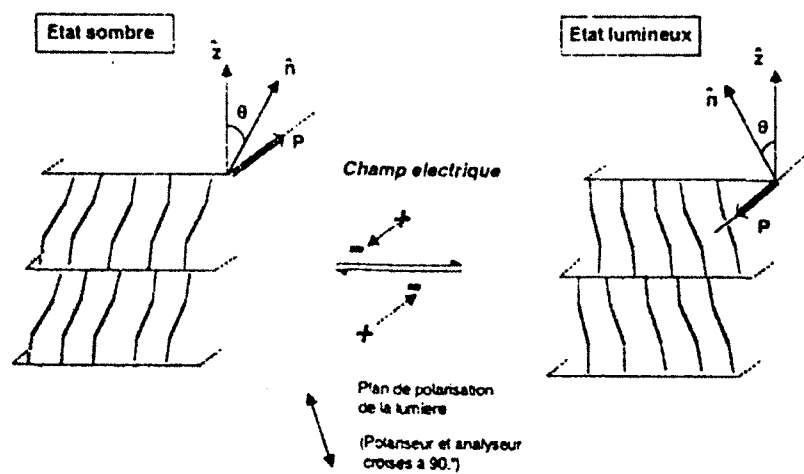


Figure 27. Représentation de la SmC^* dans la géométrie SSFLC.²⁴

Ces deux états de stabilité se révèlent donc très intéressants pour l'obtention d'un dispositif électrique à haute résolution optique. En effet, si les polariseurs de la lumière blanche, se retrouvent parallèles aux plans des couches smectiques et sont croisés à 90°, l'extinction maximale sera obtenue quand le directeur \vec{n} des molécules est incliné par un angle de 45° des polariseurs. Pour la transmission maximale, celle-ci est obtenue lorsque le polariseur et le directeur sont confondus, donc l'application d'un champ électrique alternatif de l'ordre de quelques volts permet aux molécules d'orienter leur polarisation avec le champ électrique et permet également au directeur \vec{n} de basculer rapidement en décrivant un demi-cône entre deux directions distinctes par un angle de 2θ où θ est l'angle d'inclinaison des molécules dans la mésophase SmC*. L'angle doit être égal à 22,5° pour que les deux directions du vecteur directeur correspondent aux deux états de réflexion et d'extinction maximale. Les états d'extinction et de transmission se traduisent par l'état sombre et l'état lumineux (Figure 27) qui correspondent à deux caractéristiques optiques différentes en lien avec l'intensité lumineuse. Ces états dépendent de l'angle d'inclinaison des mésogènes, de l'indice d'anisotropie du matériau, de l'épaisseur de la cellule et aussi de la longueur d'onde de la lumière incidente.

Le temps correspondant au basculement des mésogènes par l'application du champ électrique est appelé temps de réponse électro-optique τ_r et il est proportionnel à la viscosité η du matériau et inversement proportionnel au produit scalaire de la polarisation ferroélectrique P et de l'intensité du champ électrique E . L'équation 4 décrit cette relation. Ce temps de réponse est généralement de l'ordre de quelques microsecondes.

$$\tau_r \propto \frac{\eta}{\vec{P} \cdot \vec{E}} \quad \text{Équation 4}$$

Ce temps de réponse très court des phases SmC* ferroélectriques dans la géométrie des SSFLC est parfaitement adapté pour les systèmes d'affichages comme les télévisions. Par contre, beaucoup de travail reste à faire, car, la fabrication de ce type d'affichage demeure un défi technologique, car l'orientation des mésogènes est plutôt sensible aux chocs mécaniques et thermiques. Tout de même, certaines caractéristiques au niveau mésogénique sont connues afin de permettre un bon potentiel d'affichage. Les mésogènes doivent posséder une forte polarisation spontanée, une excellente stabilité chimique et thermique, un large domaine thermotrope de la mésophase SmC* accompagnée de la présence de la phase SmA (pour des raisons d'orientation) et finalement, une faible viscosité. Il est toujours d'actualité de rechercher de nouveaux mésogènes ferroélectriques à forte polarisation spontanée.

CHAPITRE 2 : SYNTHÈSE ORGANIQUE DES CRISTAUX LIQUIDES

La synthèse organique est une étape cruciale dans ce projet, car sans l'élaboration des cibles souhaitées, il n'est pas possible de corréler les données expérimentales avec les résultats de simulations. Ce chapitre se concentre donc sur la stratégie de synthèse. Dans un premier lieu, il sera question de dévoiler la rétrosynthèse élaborée. Par la suite, les résultats de synthèse y seront présentés et expliqués. Puisque la stratégie de synthèse repose sur une synthèse racémique, la dernière section de ce chapitre portera sur la séparation des énantiomères afin d'obtenir des composés énantio enrichis.

2.1. Rétrosynthèse

En synthèse organique, l'élaboration d'une rétrosynthèse peut s'avérer fort utile avant de commencer le travail de synthèse. Cette méthode permet de planifier les étapes de la synthèse des molécules désirées. Le Schéma 1 suivant montre l'approche synthétique dans la réalisation de la synthèse des mésogènes désirés. Cette approche est de type linéaire.

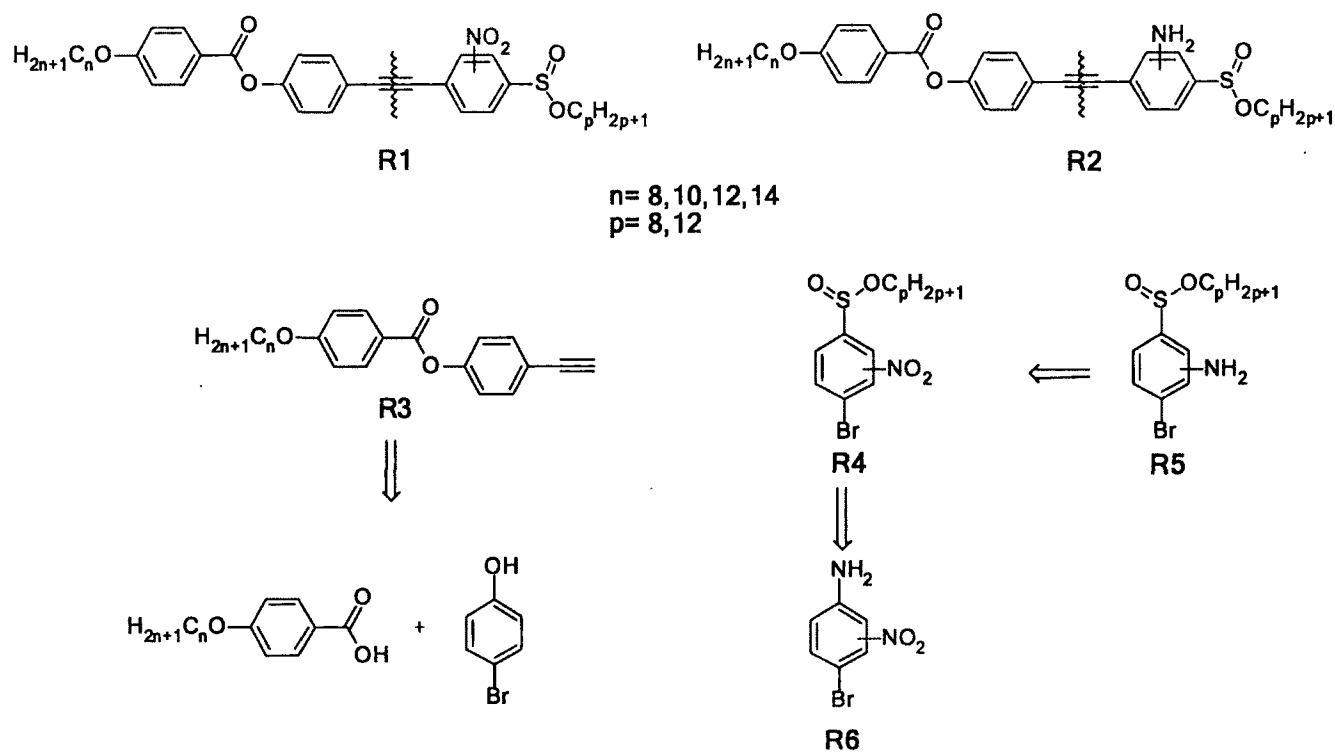


Schéma 1. Rétrosynthèse envisagée pour la synthèse organique des mésogènes.

Les cibles **R1** et **R2** sont les mésogènes désirées où leurs différences résident au sein du groupement nitro ou amino sur la tête polaire ainsi que le nombre d'atomes de carbones situés sur la chaîne aliphatique à proximité du corps rigide et sur le groupement sulfinatate d'ester. Ils sont obtenus par couplage de Sonogashira entre le **R3**, qui représente le corps mésogénique et le **R4** ou le **R5**, définis comme étant la tête polaire.

Le **R3** est obtenu par couplage entre l'acide carboxylique, contenant le nombre d'atomes de carbones de la chaîne aliphatiques souhaitée, et le 4-bromophénol, tous deux étant des produits commercialement disponibles. Le **R3** subit, dans un deuxième temps, une déprotection pour libérer la triple liaison utilisée pour le couplage de Sonogashira final.

Le **R5** vient d'une réduction du groupement nitro en groupement amino du **R4**. Celui-ci vient du **R6**, qui subit une série de réactions afin d'y insérer le groupement sulfinatate d'ester. Le **R6** possède les groupements nitro aux positions désirées, soit en position 2 et 3 sur l'aromatique.

Cette approche synthétique diffère un peu de celle proposée par le groupe Soldera, publiée en 2003.¹⁴ Dans cette publication, la différence majeure est que la synthèse est de type énantiosélective, c'est-à-dire que les mésogènes finaux possèdent qu'une seule configuration. Cette voie synthétique utilise un auxiliaire de chiralité, le Diacétone-D-Glucose (DAG) développé par le groupe de Fernández³⁵, afin de générer la configuration *S* sur l'atome de soufre. Dans le cas de la synthèse proposée plus haut, celle-ci est de type racémique. Afin d'obtenir les mésogènes énantio enrichis issus de cette synthèse racémique, nous avons opté pour une méthode de séparation analytique qui sera traitée dans la section 2.5 de ce chapitre. De plus, la synthèse élaborée dans le cadre de cet ouvrage est beaucoup plus courte et les réactifs utilisés sont souvent plus facilement manipulables que dans la synthèse proposée en 2003.

2.2. Synthèse de l'aryle sulfinatate d'ester

La synthèse des aryles sulfinatate d'ester, soit les têtes polaires, représente un réel défi synthétique. La première section fera l'objet de la synthèse des différents aryles sulfinatate d'ester contenant un seul groupement, nitro ou amino, sur l'aromatique. La section précédente portera sur la tête polaire contenant les deux chromophores actifs en ONL. La synthèse de cette cible, dans le cadre de cette

recherche, n'a pas été terminée, mais sa synthèse a fait l'objet de plusieurs tentatives qui seront élaborées dans le travail suivant.

2.2.1. Cible 3N, 2N, 3A et 2A

La section suivante discutera de la synthèse des cibles 3N, 2N, 3A et 2A où leurs structures moléculaires sont représentées dans la Figure 15. Pour ce type de synthèse, les mêmes réactions chimiques sont souvent utilisées pour les différentes cibles. Le Schéma 2 montre en détail ces séquences de réactions.

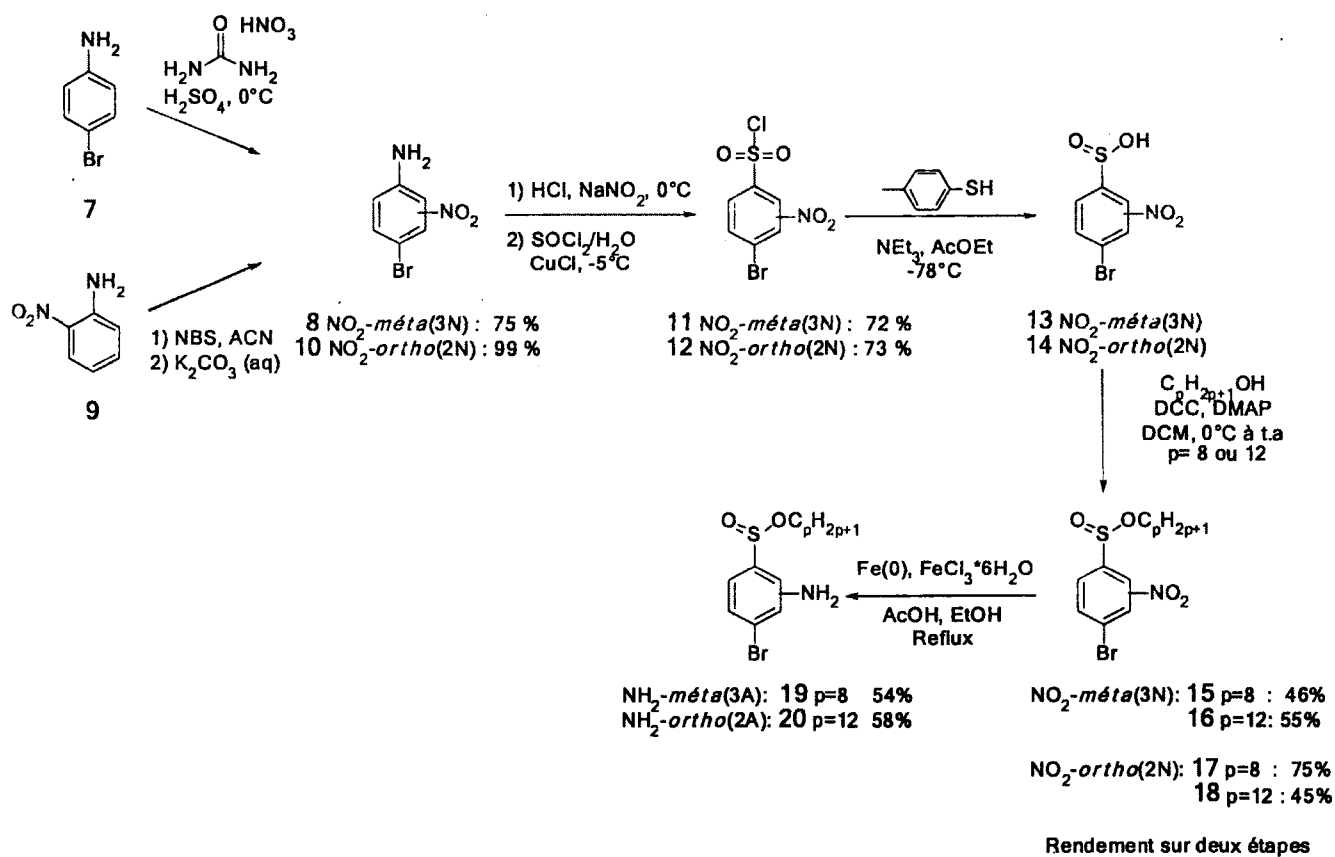


Schéma 2. Séquence de réactions pour les cibles 3N, 2N et 3A, 2A.

Afin d'obtenir les cibles 3N et 3A, la synthèse commence par le 4-bromoaniline 7, commercialement disponible. Celui-ci a subi une réaction de nitration à l'aide d'un sel de nitrate d'urée.³⁶ Ce sel a été ajouté au milieu réactionnel par portion afin que la température demeure entre 0 et 10 °C. Cet ajout par portion est important pour ne pas engendrer d'exotherme dans le milieu et provoquer des sur-réactions de nitration. Le composé 8 a été obtenu avec un rendement de 75%.

En ce qui concerne les cibles **2N** et **2A**, la synthèse commence par le produit commercial, le 2-nitroaniline **9**. Celui-ci a subi une réaction de bromation en position 4, par rapport à l'amine, de façon très régiosélective à l'aide du *N*-bromosuccinimide (NBS) dans l'acétonitrile (ACN).³⁷ Un traitement à l'aide d'une solution aqueuse de carbonate de potassium (K_2CO_3) a été nécessaire afin d'éliminer le succinimide, sous produit de la réaction. Le composé **10** a été obtenu avec un excellent rendement de 99%.

Les composés **8** et **10**, possédant un groupement amino comme levier synthétique, ont subi une transformation afin de positionner un groupement chlorure sulfonyle. Cette réaction débute par la formation d'un sel de diazonium, dans les conditions qu'une réaction de Sandmeyer.³⁸ Par la suite, le sel subit l'addition d'un dioxyde de soufre, généré à partir d'une solution de chlorure de thionyle ($SOCl_2$) dissous dans l'eau, par réaction radicalaire catalysée par une source de cuivre (I), soit le chlorure de cuivre ($CuCl$). Les composés **11** et **12** ont été obtenus avec respectivement un rendement de 72% et 73%.

Afin de poursuivre la synthèse vers les cibles désirées, les composés **11** et **12** ont subi une réduction du chlorure de sulfonyle afin de générer un acide sulfinique, composés **13** et **14**.³⁹ L'agent réducteur utilisé dans cette réaction est le *para*-thiocrésol et le solvant est l'acétate d'éthyle (AcOEt). Une base a aussi été utilisée lors de cette réaction, soit la triéthylamine (NEt_3). Les produits obtenus n'ont pas été purifiés, en raison de leurs fortes polarités et de leur sensibilité sur chromatographie éclair sur gel de silice. Ils ont donc été utilisés directement pour poursuivre la synthèse.

Les composés **13** et **14** ont ensuite subi un couplage avec un alcool aliphatique où la longueur de chaîne varie, de 8 à 12 carbones, afin de générer les sulfinates d'ester correspondant. L'agent de couplage qui a été utilisé pour cette réaction est le *N,N'*-dicyclohexylcarbodiimide (DCC) avec une quantité catalytique de 4-(diméthylamino)pyridine (DMAP) et le solvant utilisé était le dichlorométhane (DCM).⁴⁰ Pour les substrats contenant un groupement nitro en *meta* (**3N**), un rendement de 46% a été obtenu pour le composé **15**, composé contenant une chaîne aliphatique à 8 atomes de carbones, et de 75% pour le produit **16** contenant une chaîne aliphatique à 12 atomes de carbones. En ce qui concerne les produits contenant un groupement nitro en *ortho* (**2N**), un rendement de 75% a été obtenu pour la molécule **17**, composé contenant une chaîne aliphatique à 8 atomes de carbones, et de 45% pour le composé **18** contenant une chaîne aliphatique à 12 atomes de carbones. Les rendements obtenus pour ces réactions n'ont pas été optimisés.

La dernière étape de synthèse pour l'obtention des cibles **3A** et **2A** est la réduction du groupement nitro en groupement amino, sans affecter le groupement sulfinat d'ester.⁴¹ La réduction a été réalisée avec une source de fer(0), du chlorure ferrique (III) hexahydraté ($\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) en quantité catalytique, de l'acide acétique (AcOH) ainsi que de l'éthanol (EtOH) comme solvant de réaction. Cette réduction a été effectuée seulement sur les composés **15** et **16**, soit les sulfinates d'ester contenant une chaîne aliphatique de 8 atomes de carbones. Cette réaction a généré les composés **19** et **20**, soit les cibles **3A** et **2A**, dans des rendements similaires de 54% et 58%, respectivement.

2.2.2. Cible **2N5A**

La cible **2N5A** est la cible de choix pour les applications en ONL. Cette synthèse n'a pas été achevée, mais l'élaboration de deux tentatives vers sa synthèse est présentée dans les sections suivantes.

2.2.2.1 Tentative 1

La première réaction pour cette synthèse a été de protéger le groupement amino du 3-fluoroaniline **21** commercialement disponible. Le groupement protecteur choisi est un acétate. Celui-ci permet de rendre l'amine de l'aryle moins basique et de favoriser la régiosélectivité de la réaction suivante en *para*. Le composé acétylé **22** a été obtenu dans un rendement de 71% selon le Schéma 3. La suite de la synthèse est d'insérer un groupement nitro en position *para*. Le composé **22** a fait l'objet de 3 conditions différentes de nitration afin d'évaluer la régiosélectivité. Le Tableau 2 présente les résultats obtenus.

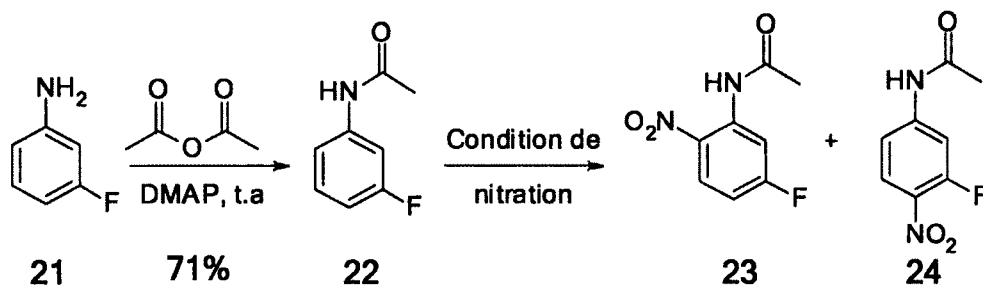


Schéma 3. Séquence de réactions pour l'obtention de la cible **2N5A** - Tentative 1.

Tableau 2. Résultats obtenus pour les différentes conditions de nitration testées sur le composé **22**.

Entrée	Agent de nitration	Conditions de réaction	Résultats / Rendement (%)
1 ⁴²	H ₂ SO ₄ / HNO ₃	0°C, 30 min.	23 : 41 24 : 24
2 ⁴³	AcOH/ HNO ₃	0°C à t.a, 20 h. ; 110°C, 2 h.	Dégradation
3 ³⁰	H ₂ SO ₄ / Sel de nitrate d'urée	0°C à t.a, 20 h.	23 : 60-80 24 : 20-40

La première réaction testée sur le substrat **22** a été réalisée selon les conditions standard de nitration, soit avec de l'acide sulfurique (H₂SO₄) et de l'acide nitrique (HNO₃) à basse température a été.⁴² Les résultats qui ont été obtenus pour ce premier test se sont révélés infructueux, car la sélectivité pour le régioisomère *ortho*, composé **23**, est beaucoup plus importante que pour la régioisomère *para*, composé **24**. Un rendement de 41% a en effet été obtenu pour le régioisomère **23** tandis qu'un faible rendement de 24% a été obtenu pour le composé **24**. De plus, un composé contenant deux groupements nitro a aussi été isolé dans un rendement de 4%.

À la lumière de cette première expérience, le choix d'un autre l'acide a été proposé. L'acide sulfurique a été remplacé par de l'AcOH, acide beaucoup moins fort que le H₂SO₄, afin d'augmenter la sélectivité pour le régioisomère **24**.⁴³ La réaction a été exécutée à basse température, mais celle-ci n'a montré aucune progression. De ce fait, elle a été chauffée à 110°C pendant 2 heures. Cette expérience s'est aussi révélée infructueuse, car le seul résultat obtenu révèle une dégradation du composé lors de l'isolation du produit brut.

L'utilisation d'un sel de nitrate d'urée³¹ pour l'obtention du composé **8**, présenté dans le Schéma 2, a été efficace pour la réaction de nitration.³⁰ Le même protocole expérimental a donc été utilisé sur le composé **22**. La sélectivité pour le régioisomère **24** a été augmentée avec l'utilisation de cette méthode. Il a été possible d'isoler un rendement variant entre 20 à 40% pour le composé désiré et un rendement variant de 60 à 80% pour le régioisomère **23**.

Possédant une quantité suffisante de composé **24**, l'étape de synthèse suivante a été d'installer un groupement bromure en position *ortho* par rapport à l'amine protégée. Le Schéma 4 montre cette

transformation. Beaucoup de conditions de bromation, présentées dans le Tableau 3, ont été testées pour l'obtention de ce substrat.

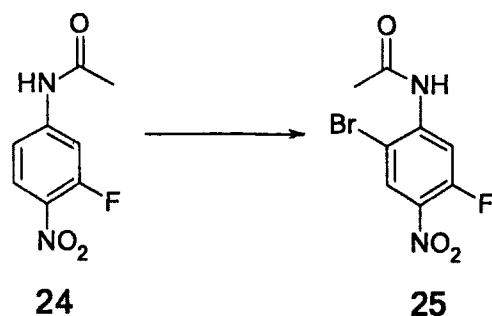


Schéma 4. Réaction de bromation pour l'obtention de la cible 2N5A-Tentative 1.

Tableau 3. Résultats obtenus pour les différentes conditions de bromation testées sur le composé **24**.

Entrée	Agent de bromation / Solvant	Conditions de réaction	Conversion par GC-MS (%) ^a
1	NBS/ACN	0°C à t.a, 20 h.	Composé 24
2	NBS/CCl ₄	0°C à t.a, 24 h.	Composé 24
3	Br ₂ /ACN	0°C à t.a, 24 h.	Composé 24
4	Br ₂ /ACN	0°C à reflux, 48 h.	24 : 73 - 25 : 7
5	Br ₂ /DMF	0°C à 100°C, 48 h.	24 : 92 - 25 : 2
6	Br ₂ /DMF, Fe(0)	0°C à 100°C, 30 h.	24 : 92 - 25 : 2
7	Br ₂ , Fe(0)	0°C à t.a, 48 h.	24 : 50 - 25 : 7
8 ⁴⁴	NaBrO ₃ , H ₂ SO ₄	45°C à t.a, 24 h.	24 : 14 - 25 : 43
9 ⁴⁵	NBS, TFA/H ₂ SO ₄ (1:0.4)	t.a, 24 h.	25 : 32 ^b

a) Obtenu par dissolution d'un aliquot dans le CHCl₃ ou le DCM, Appareil : Shimadzu GC-2010, Colonne : Agilent HP5-MS, d'un diamètre de 0.25 mm, d'une longueur de 30.0 m et d'une épaisseur de 0.25 µm. b) Rendement isolé.

Les premières conditions de bromation ont été effectuées avec le NBS en utilisant l'ACN ou le tétrachlorocarbène (CCl₄) comme solvant. Après plusieurs heures de réaction, aucune conversion ne s'est produite, le produit **24** a été récupéré dans son intégralité. Par la suite, le réactif a été modifié. Les entrées 3 à 7 du Tableau 3, montrent des conditions expérimentales utilisant le brome (Br₂) comme réactif ainsi que l'ACN ou le diméthylformamide (DMF) comme solvant. Ces conditions ont été réalisées sur différente échelle de température et de temps, avec ou sans catalyseur de Fe(0). Les résultats de conversion ont été déterminés à l'aide d'un GC-MS. Pour chacune des entrées, la conversion en produit **25** est plutôt médiocre, variant de 2% à 7%. L'utilisation du bromate de sodium

(NaBrO₃) comme source de brome dans l'H₂SO₄ s'est avérée plus performant que l'utilisation du Br₂, un pourcentage de conversion de 43% en produit **25** a été constaté. La méthode la plus lucrative pour cette transformation est présentée dans l'entrée 9 du Tableau 3. Il s'agit d'utiliser le NBS comme source de brome conjointement avec un mélange de (1 : 0,4) d'H₂SO₄ avec l'acide trifluoroacétique (TFA). Ces conditions de réaction ont permis d'isoler le produit **25** avec un rendement de 32%.

La suite de la synthèse n'a pas été poursuivie dans le cadre de ce travail de recherche, mais il existe une route synthétique envisageable afin d'obtenir la cible **2N5A** désirée. Le Schéma 5 montre une route synthétique réalisable. Dans cette voie de synthétique, le composé **25** subit dans un premier temps, une substitution nucléophile aromatique (S_NA) afin d'échanger l'atome de fluore par un groupement thiol protégé probablement par un acétate. Par la suite, cet intermédiaire subit une déprotection afin de générer l'amine et le thiol libre **26**. Le groupe d'Olah⁴⁶ a proposé une réaction de chloration oxydative pour transformer le thiol en chlorure sulfonyle, cette méthodologie sera donc testée sur le substrat **26** pour générer le composé **27**. Par la suite, le groupement chlorure sulfonyle du composé **27** sera réduit, dans les mêmes conditions³⁴ utilisées pour l'obtention des composés **13** et **14** afin d'obtenir le substrat **28**. Finalement, l'acide sulfinique **28** subira une réaction de couplage avec de l'octanol, dans les mêmes conditions³⁵ précisées dans la section précédente, afin d'obtenir la molécule **29**, soit la cible **2N5A** active en ONL.

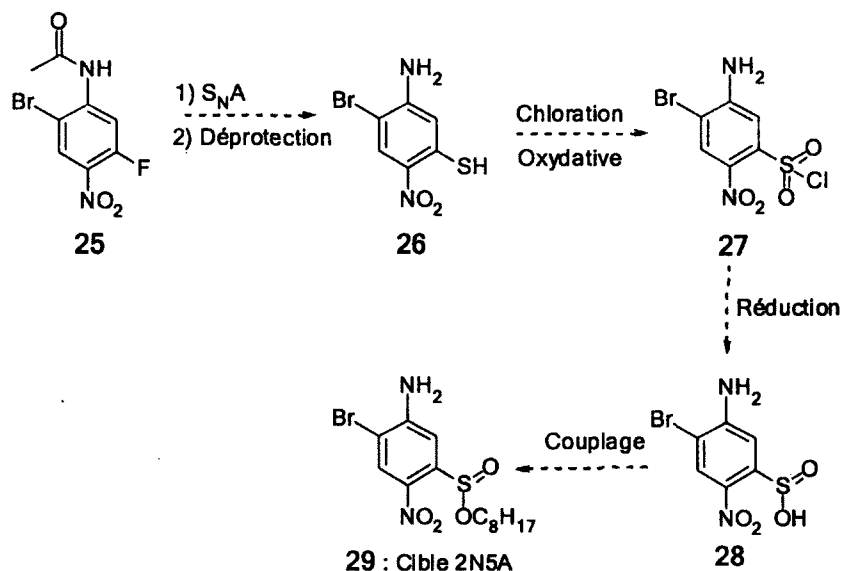


Schéma 5. Route synthétique envisageable pour l'obtention de la cible **2N5A**-Tentative 1.

2.2.2.2 Tentative 2

La deuxième tentative a été élaborée lorsque le composé **19** a été synthétisé et isolé. La stratégie de synthèse est présentée dans le Schéma 6. Il s'agit, dans un premier temps, de protéger l'amine par un groupement acétate, dans les mêmes conditions que pour l'obtention du composé **22**, afin d'augmenter encore une fois la sélectivité de la prochaine réaction. Le composé **30** a été obtenu dans un rendement de 53%. La dernière étape afin d'obtenir le composé actif en ONL, consiste à introduire un groupement nitro en position *ortho* par rapport au sulfinate d'ester. Cette étape de synthèse se révèle plutôt difficile en raison de la sensibilité du groupement sulfinate d'ester en présence d'acide. Le sel de nitrate d'urée a été utilisé lors de cette transformation et aucun acide n'a été employé. Malheureusement, aucun résultat pertinent n'a été obtenu à partir de cette tentative, seulement le produit de départ **30** a été recueilli.

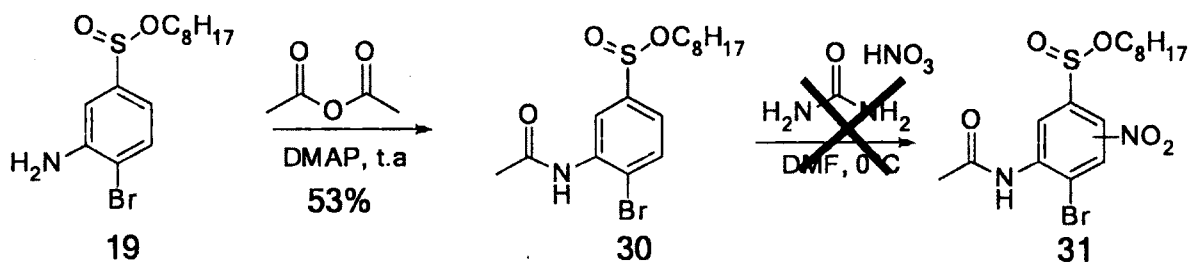


Schéma 6. Séquence de réaction pour l'obtention de la cible 2N5A -Tentative 2.

2.3. Synthèse des corps mésogéniques

Tel que mentionné dans le chapitre 1, les corps mésogéniques sont d'une importance capitale dans la formation des mésophases. La section suivante décrit la synthèse de ces derniers, qui ne présente pas de difficulté particulière et qui se retrouve intégralement dans la littérature.¹⁴

2.3.1 Résultats pour le couplage au DCC

Le Schéma 7 montre la réaction générale pour le couplage entre un acide carboxylique, possédant déjà une chaîne aliphatique contenant le nombre de carbones désirés (composés **32** à **35**) et le phénol **36**. L'agent de couplage utilisé dans cette réaction est le DCC et un catalyseur, le DMAP, a également été utilisé lors de cette réaction.

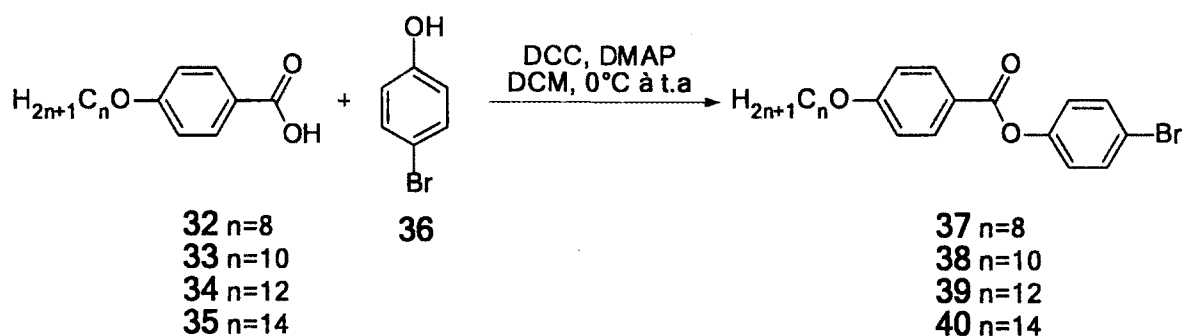


Schéma 7. Couplage à l'aide du DCC pour générer les composés **37** à **40**.

Les rendements obtenus pour cette réaction sont présentés dans le Tableau 4. Les résultats obtenus sont très satisfaisants, soit des rendements entre 77% et 98%.

Tableau 4. Rendements obtenus pour la réaction de couplage.

Entrée	Nombre de carbones (n)	Composés	Rendement (%)
1	8	37	77
2	10	38	91
3	12	39	85
4	14	40	98

2.3.2 Résultats de la réaction de Sonogashira

La deuxième étape de synthèse pour former les corps mésogéniques souhaités est un couplage de Sonogashira. Cette réaction, présentée dans le Schéma 8, constitue à insérer une triple liaison protégée par un groupement tétraméthylsilane (TMS) à la place d'un halogénure, ici un bromure. Il existe plusieurs variantes de cette réaction en ce qui concerne le type de réactifs qui peuvent être utilisés.⁴⁷ Dans le cas de notre réaction, un catalyseur de palladium (0), soit le tétrakis(triphénylphosphine) de palladium(0) (Pd(PPh₃)₄)⁴⁸, une source de cuivre(I), l'iodure de cuivre(I) (CuI), ainsi qu'une base, la NEt₃, qui sert également de solvant de réaction, ont été utilisés. Ces conditions de réaction, sur les substrats **37** à **40**, permettent de générer les composés **41** à **44**, dans des rendements, présentés dans le Tableau 5, qui varient de 47% à 64%. Les conditions pour cette transformation n'ont pas été optimisées. Les faibles rendements peuvent être expliqués par la formation d'une impureté formée pendant dans la

réaction. En présence d'oxygène dans le milieu réactionnel, le TMS acétylène peut subir une réaction d'homo-couplage. Ce sous-produit, très volatil, engendre une perte de réactif dans le mélange réactionnel.

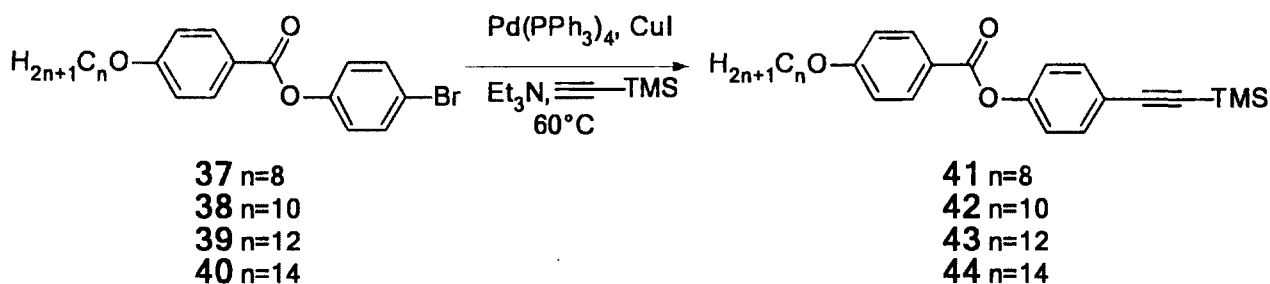


Schéma 8. Couplage de Sonogashira pour générer les composés **41** à **44**.

Tableau 5. Rendements obtenus pour la réaction de Sonogashira.

Entrée	Nombre de carbones (n)	Composés	Rendement (%)
1	8	41	47
2	10	42	63
3	12	43	64
4	14	44	61

2.3.2 Résultats de déprotection du groupement TMS

La dernière étape de synthèse afin d'obtenir les corps mésogéniques et de poursuivre la synthèse vers les mésogènes, a été la déprotection du groupement TMS sur la triple liaison. Pour ce faire, l'utilisation de fluorure de tétrabutyl ammonium (TBAF) a été utilisée, car d'autres conditions, comme l'utilisation de méthanol et de carbonate de potassium aurait pu causer des problèmes au niveau du groupement ester contenu dans les corps mésogéniques. Le Schéma 9 montre la réaction pour la déprotection du groupement TMS. Les rendements de cette réaction sont excellents, soit de 90% à 96% pour les composés **45** à **48**, présentés dans le Tableau 6. Une fois cette réaction réalisée et les substrats isolés, les réactions de couplage pour former les mésogènes ont été tout de suite exécutées afin de ne pas engendrer une décomposition éventuelle de la triple liaison sur les corps mésogéniques.

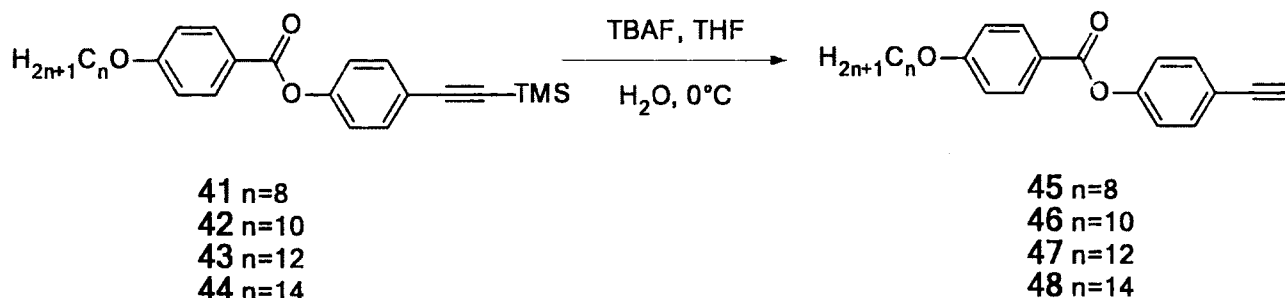


Schéma 9. Déprotection du groupement TMS pour générer les composés **45** à **48**.

Tableau 6. Rendements obtenus pour la déprotection du TMS.

Entrée	Nombre de carbones (n)	Composés	Rendement (%)
1	8	45	96
2	10	46	94
3	12	47	90
4	14	48	95

2.4. Synthèse des mésogènes

La section suivante est au cœur même de la partie synthèse du projet de recherche, car elle traite de la formation des molécules liquides cristallines, qui seront ensuite caractérisées de manière physico-chimique afin d'en déterminer leur polymorphisme liquide cristallin. La première partie traitera de la réaction effectuée afin de former les mésogènes contenant les cibles **3N** et **2N**. Par la suite, il sera question des essais de réaction effectués pour former les mésogènes contenant les cibles **3A** et **2A**, les problèmes rencontrés pendant cette synthèse ainsi que les méthodes utilisées pour remédier à ces différents problèmes.

2.4.1 Résultats de la réaction de Sonogashira pour les mésogènes contenant les cibles **3N** et **2N**

Afin de générer les mésogènes contenant les groupements nitro sur la tête polaire, un couplage de Sonogashira a été effectué entre les têtes polaires **15** à **18** et les corps mésogénique **45** à **48**. Les conditions de réaction sont les même que celles utilisés pour générer les molécules **41** à **44** (section

2.3.2). Le Schéma 10 présente la réaction de Sonogashira afin de former les mésogènes **49** à **58**. Le Tableau 7 présente les résultats obtenus pour ce couplage au palladium.

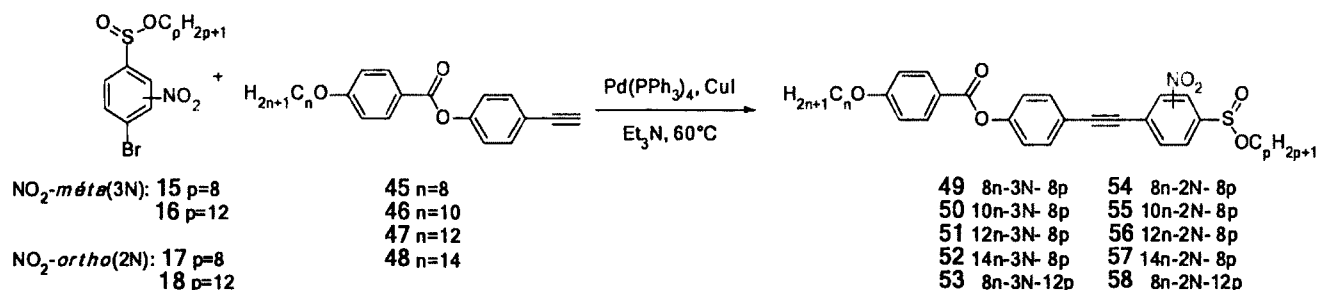


Schéma 10. Couplage de Sonogashira pour générer les mésogènes **49** à **58**.

Tableau 7. Rendements obtenus pour le couplage de Sonogashira- mésogènes **49** à **58**.

Entrée	Composés	Nomenclature	Rendement (%)
1	49	8n-3N-8p	10
2	50	10n-3N-8p	25
3	51	12n-3N-8p	40
4	52	14n-3N-8p	17
5	53	8n-3N-12p	42
6	54	8n-2N-8p	62
7	55	10n-2N-8p	35
8	56	12n-2N-8p	71
9	57	14n-2N-8p	40
10	58	8n-2N-12p	31

Les rendements obtenus pour ce couplage varient beaucoup d'une réaction à l'autre, soit entre 10% et 71%. Les conditions de réaction n'ont pas été optimisées dans le cadre de ce travail, mais de nombreuses options peuvent être envisagées afin d'augmenter les rendements, comme par exemple, le choix de la base, du solvant, la nature du catalyseur de palladium(0), etc. Lors de l'exécution de ce couplage, la quantité de corps mésogéniques varie de 1.00 équivalent à 1.50 équivalent. L'une des principales impuretés formées lors de la réaction est l'homo-couplage de la triple liaison, molécule **59**, représentée dans la Figure 28. La formation de l'impureté **59** fait qu'une quantité non négligeable de tête polaire, molécules **15** à **18**, ne réagit pas dans le milieu réactionnel. Lors de la purification, par

chromatographie éclair sur gel de silice, du mésogène souhaité, la tête polaire co-élue avec celui-ci, ce qui rend la purification plus difficile. Pour obtenir les mésogènes **49** à **58**, avec une bonne pureté, afin de mener à bien la caractérisation physico-chimique appropriée, le produit doit subir plusieurs purifications, ce qui pourrait expliquer les faibles rendements obtenus dans la synthèse de ces mésogènes.

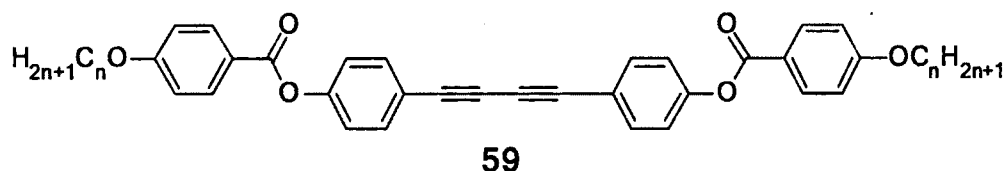


Figure 28. Impureté formée lors du couplage de Sonogashira.

2.4.2 Résultats de la réaction de Sonogashira pour les mésogènes contenant les cibles 3A et 2A

Pour former les mésogènes, contenant cette fois-ci, les groupements amino sur la tête polaire, le même couplage, dans les mêmes conditions, a été expérimenté. Le Schéma 11 montre le couplage de Sonogashira effectué entre les molécules **19** et **20**, comme tête polaire, et la molécule **47** comme corps mésogénique.

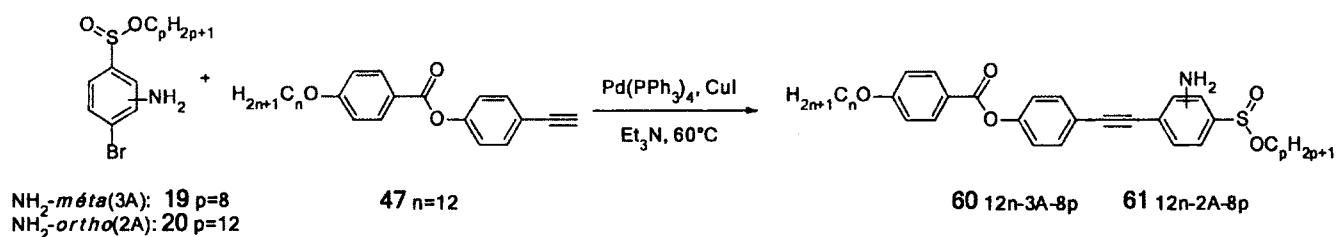


Schéma 11. Couplage de Sonogashira pour générer les mésogènes **60** à **61**.

Malheureusement, les résultats obtenus, présentés dans le Tableau 8, n'ont pas été ceux attendus. Après 24 heures de réaction, de faibles conversions, de 14% et de 26%, ont été obtenues; elles ont été déterminées par résonance nucléaire magnétique du proton (RMN¹H). Cette faible conversion peut être expliquée par l'interaction qui peut exister entre le catalyseur de palladium(0) et le groupement amine de la tête polaire. Les doublets de l'amine peuvent complexer, de façon irréversible, le palladium, rendant celui-ci inactif afin de procéder à la réaction de couplage.⁴⁹

Tableau 8. Résultats obtenus pour le couplage de Sonogashira- mésogènes **60** à **61**.

Entrée	Composés	Nomenclature	Conversion (%) par RMN ¹ H après 24 heures
1	60	12n-3A-8p	14
2	61	12n-2A-8p	26

Pour remédier à ce problème, une autre méthode de synthèse a été proposée. Il s'agit de modifier les conditions de réaction en utilisant une solution aqueuse d'hydroxyde d'ammonium (NH₄OH) au lieu de la NEt₃. Ces conditions réactionnelles ont été développées par le groupe de Mori⁵⁰ pour ce type de couplage. Le Schéma 12 présente la réaction de couplage dans ces nouvelles conditions.

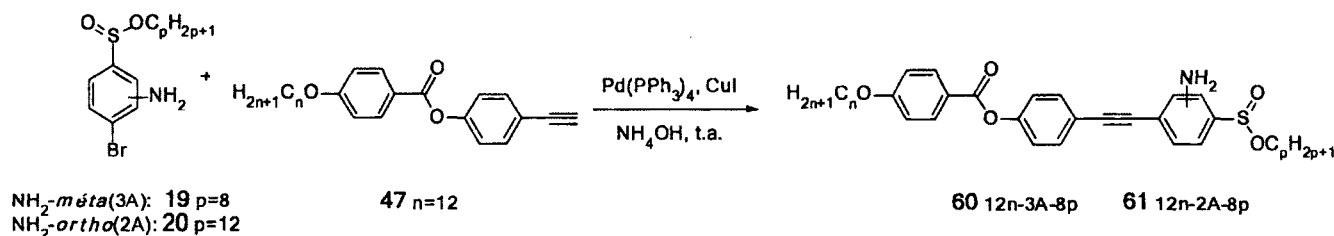


Schéma 12. Couplage de Sonogashira avec de nouvelles conditions pour générer les mésogènes **60** à **61**.

Le tableau 9 montre les résultats de conversion par RMN¹H obtenus lors de cet essai et les conversions sont sensiblement les mêmes que ceux obtenus lors la réaction de Sonogashira aux conditions originales, soit de 39% et 9% pour les mésogènes **60** et **61** respectivement.

Tableau 9. Résultats obtenus pour le couplage de Sonogashira avec de nouvelles conditions- mésogènes **60** à **61**.

Entrée	Composés	Nomenclature	Conversion (%) par RMN ¹ H après 24 heures
1	60	12n-3A-8p	39
2	61	12n-2A-8p	9

2.4.3 Résultats de la réaction de réduction pour les mésogènes contenant les cibles 3A et 2A

Tel que mentionné dans les paragraphes précédents, les couplages de Sonogashira pour la synthèse des mésogènes contenant des groupements amino n'ont pas été fructueux. Même en modifiant les conditions de réaction, de très faibles pourcentages de conversion ont été observés. Pour remédier à ce problème, et dans le but de former les mésogènes constitués d'un groupement amino sur les têtes polaires, la réaction de réduction à l'aide du Fe(0), utilisés pour générer les composés **19** et **20** (Schéma 2), a été testée, dans les mêmes conditions, directement sur les mésogènes contenant les groupements nitro (mésogènes **49** à **58**).⁴⁰ Le Schéma 13 suivant montre cette réaction de réduction sur les mésogènes **49** à **58** afin de générer les mésogènes **60** à **69**.

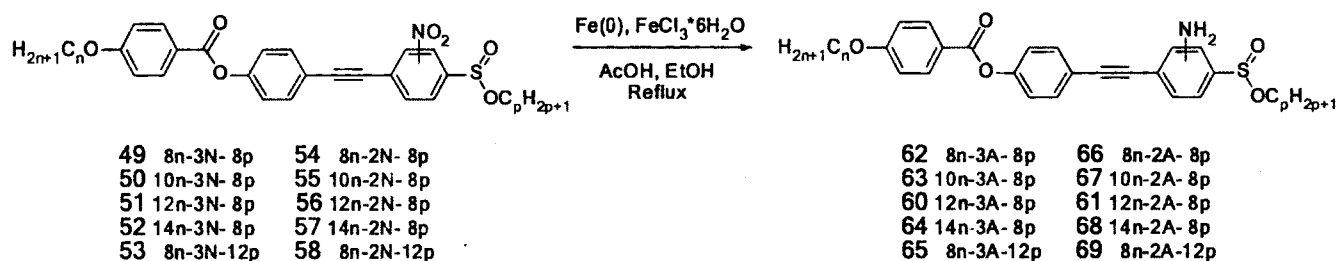


Schéma 13. Réduction pour générer les mésogènes **60** à **69**.

Ces réactions ont été effectuées sur une échelle de temps de 2 à 3 heures. Ce délai est très important à respecter, car si temps de réaction dépasse 3 heures, il y a un risque de réduire le groupement sulfinate d'ester. Une simple expérience RMN¹H, qui ne sera pas traité en détail ici, montre la formation d'un dérivé soufré et éventuellement une perte de chiralité. Le Tableau 10 présente les rendements obtenus pour cette réaction. Ces rendements varient de 36% à 77%. Cette variation peut-être expliquée par la purification par chromatographie éclair sur gel de silice qui s'avère laborieuse. Cette réaction peut engendrer plusieurs sous produits, soit des intermédiaires réactionnels, comme des groupements nitroso ou des groupements hydroxylamines.⁵¹ Ces intermédiaires de réactions compliquent l'isolation des mésogènes souhaités. De plus, pour récupérer les produits finaux avec une bonne pureté, il faut exécuter la purification plusieurs fois, ce qui entraîne inévitablement une perte de produit.

Tableau 10. Rendements obtenus pour la réduction du groupement nitro en groupement amino-mésogènes 60 à 69.

Entrée	Composés	Nomenclature	Rendement (%)
1	62	8n-3A-8p	77
2	63	10n-3A-8p	55
3	60	12n-3A-8p	75
4	64	14n-3A-8p	66
5	65	8n-3A-12p	72
6	66	8n-2A-8p	57
7	67	10n-2A-8p	41
8	61	12n-2A-8p	36
9	68	14n-2A-8p	44
10	69	8n-2A-12p	52

2.5. Séparation des énantiomères

La section précédente présente le type de synthèse organique exploité afin d'obtenir les mésogènes souhaités pour cette étude. La stratégie de synthèse utilisée génère un mélange racémique; deux énantiomères sont obtenus par l'entremise du groupement sulfinate d'ester chirale. Cette synthèse est de type racémique, elle n'utilise pas d'auxiliaires de chiralité afin de produire un seul composé énantiomériquement pur, mais bien un mélange d'énantiomères. Afin d'obtenir les molécules sous forme énantio-enrichie, qui est capitale pour les applications voulues dans le cadre de cette recherche, nous avons opté pour une méthode de séparation analytique, soit la chromatographie en phase supercritique (CPS) sur colonne préparative chirale. Cette méthode utilise du dioxyde de carbone (CO₂) comme phase mobile et permet la séparation de composé difficilement séparable par d'autres techniques chromatographiques.⁵² De plus, l'utilisation d'une colonne préparative chirale permet de séparer et d'isoler les énantiomères qui seront ensuite caractérisés afin d'en révéler leurs propriétés physiques (polarisation spontanée, susceptibilité électrique non-linéaire).

Cette séparation a été réalisée par la compagnie « Lotus Separation » à Princeton University USA, sur quatre différents mésogènes, soit les composés 51-56-60-61. Le Tableau 11 montre les conditions analytiques et de séparations utilisées dans cette méthode pour séparer et purifier les différents

composés. Ces méthodes utilisent toutes une pression de 100 bar de CO₂ supercritique ainsi que des alcools comme solvants d'élution. Pour chacune des méthodes, différentes colonnes ont été utilisées afin d'optimiser la qualité de la séparation.

Tableau 11. Conditions utilisées pour la séparation des énantiomères par CPS.

Entrée	Composés	Condition de séparation		Condition analytique	
		Colonne ^a	Éluant	Colonne ^a	Éluant
1	51	OJ-H	40% Méthanol	OJ-H	40% Méthanol
	12n-3N-8p	(3X15 cm)	CO ₂ 100 bar	(10X0,46 cm)	CO ₂ 100 bar
2	56	AD-H	30% Éthanol	AD-H	40% Éthanol
	12n-2N-8p	(2X15 cm)	CO ₂ 100 bar	(10X0,46 cm)	CO ₂ 100 bar
3	60	IC	40% Isopropanol	IC	40% Isopropanol
	12n-3A-8p	(3X15 cm)	CO ₂ 100 bar	(15X0,46 cm)	CO ₂ 100 bar
4	61	IA	45% Éthanol	IA	40% Éthanol
	12n-2A-8p	(3X15 cm)	CO ₂ 100 bar	(15X0,46 cm)	CO ₂ 100 bar

a) OJ-H : Silice enrobé de cellulose tris (4-méthylbenzoate).

AD-H: Silice enrobé d'amylose tris (*S*-alpha-méthylbenzylcarbamate).

IC : Cellulose tris (3,5-dichlorophénylcarbamate) immobilisée sur silice.

IA : Amylose tris (3,5-diméthylphénylcarbamate) immobilisée sur silice.

Cette méthode s'avère efficace dans la séparation des différents énantiomères, car les pourcentages d'excès énantiomérique (ee) obtenus sont de l'ordre de 98-99%. Les résultats de cette séparation sont présentés dans le Tableau 12, qui regroupe la valeur du temps de rétention (min), la pureté chimique (%) ainsi que le ee (%) de chacun des énantiomères isolés.

Tableau 12. Résultats obtenus pour la séparation des énantiomères par CPS.

Entrée	Composés	Temps de rétention (min)		Pureté chimique (%)		ee (%)	
		Pic 1	Pic 2	Pic 1	Pic 2	Pic 1	Pic 2
1	51 12n-3N-8p	3,60	4,24	80	95	99	99
2	56 12n-2N-8p	6,77	7,45	99	99	99	99
3	60 12n-3A-8p	5,12	6,54	99	99	98	98
4	61 12n-2A-8p	5,54	6,73	99	99	99	99

De plus, les résultats d'analyses étaient accompagnés de chromatogrammes. La Figure 29 montre un exemple (composé **60**) d'un chromatogramme avant et après l'expérience de séparation par CPS. L'image de gauche représente le mélange racémique et les images de droite montre l'isolation des deux différents énantiomères.

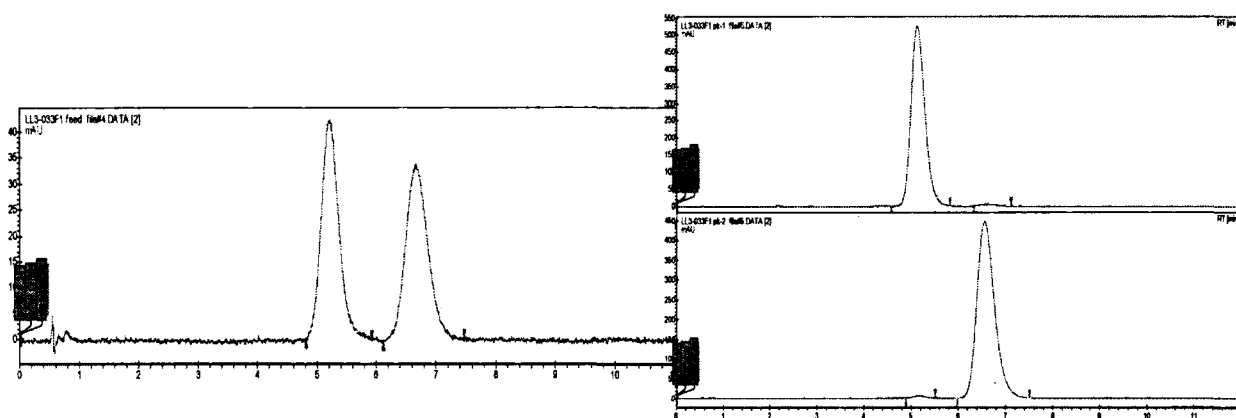


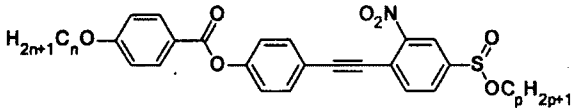
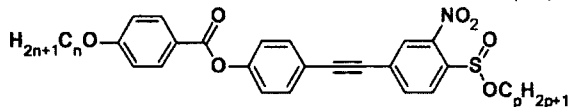
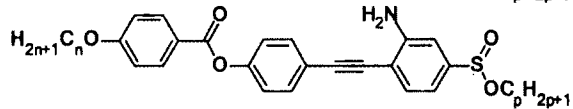
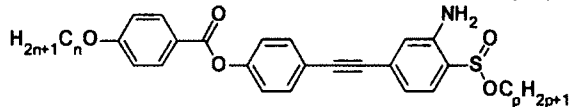
Figure 29. Exemple d'un chromatogramme, composé **60** : à gauche le mélange racémique et à droite l'isolation des différents énantiomères.

CHAPITRE 3 : CARACTÉRISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES CRISTAUX LIQUIDES

Les différents mésogènes ont été caractérisés par trois méthodes d'analyse physico-chimique afin d'étudier leur polymorphisme liquide cristallin, c'est-à-dire déterminer les températures et la nature des mésophases. Ce chapitre est de ce fait divisé en quatre sections. La première section traite de la première méthode de caractérisation qui est généralement utilisée lors de l'étude de nouveaux cristaux liquide, soit la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), et présente les différents résultats obtenus à partir de telles mesures. La deuxième section aborde la microscopie en lumière polarisée (MOP). Son fonctionnement sera expliqué et les images obtenues seront discutées afin de révéler la corrélation entre défauts et textures obtenue. La diffraction des rayons X (DRX) par diffraction des poudres fera l'objet de la troisième section de ce chapitre. Le fonctionnement, l'utilité et l'intérêt de cette l'analyse seront détaillés et les résultats obtenus y seront présentés. La dernière section vise à comparer tous les résultats entre eux dans le but de trouver des corrélations entre structure moléculaire et mésophase.

Pour faciliter la comparaison des différents résultats pour chaque analyse, les mésogènes sont regroupés par famille. Le lien qui distingue les familles est la position et la nature des groupements que contient la tête possédant le centre chiral. La différence dans les familles réside dans les longueurs de chaînes contenant des atomes de carbone de part et d'autre des mésogènes. Le Tableau 13 présente les quatre différentes familles de mésogènes.

Tableau 13. Quatre différentes familles de mésogènes.

#Famille	Structures	Composés
1		49 8n-3N-8p ; 50 10n-3N-8p ; 51 12n-3N-8p 52 14n-3N-8p ; 53 8n-3N-12p
2		54 8n-2N-8p ; 55 10n-2N-8p ; 56 12n-2N-8p 57 14n-2N-8p ; 58 8n-2N-12p
3		62 8n-3A-8p ; 63 10n-3A-8p ; 60 12n-3A-8p 64 14n-3A-8p ; 65 8n-3A-12p
4		66 8n-2A-8p ; 67 10n-2A-8p ; 61 12n-2A-8p 68 14n-2A-8p ; 69 8n-2A-12p

3.1 DSC

La DSC est une technique dynamique permettant de déterminer les températures et les chaleurs latentes de transitions de phase. Cette technique consiste à faire un balayage en température d'un échantillon et d'une cellule vide. En théorie, pour deux cellules identiques, la différence de chaleur à fournir ou à extraire entre la cellule vide et celle contenant l'échantillon est proportionnelle à la chaleur massique de l'échantillon. Une transition de phase est accompagnée d'une variation d'enthalpie, donc il y a apparition d'un pic lorsqu'il y a transition de phase. Ce pic correspond à la chaleur apportée ou à extraire de l'échantillon afin de préserver la même température dans les deux cellules de l'appareil. L'enthalpie de transition est donnée par l'aire du pic qui est comparée à celle de la référence qui, dans cette analyse, est l'indium, possédant une transition à 156°C. La masse de l'échantillon permet de déterminer l'enthalpie de transition molaire. L'enthalpie de transition est endothermique lorsque l'analyse est effectuée en montée de température et exothermique pour la descente en température. Lorsque les mésophases thermotropes sont observées dans un même domaine de température, aussi bien en chauffant le cristal qu'en refroidissant le liquide isotrope, elles sont thermodynamiquement stables et appelées énantiotropes. Lorsqu'au contraire les mésophases n'apparaissent qu'en descente de température à partir du liquide isotrope, elles ne sont plus thermodynamiquement stables et se nomment monotropes. Les phases monotropes sont souvent issues de la surfusion lors de la descente en température. La Figure 30 montre un exemple typique d'un DSC pour un matériau liquide cristallin.

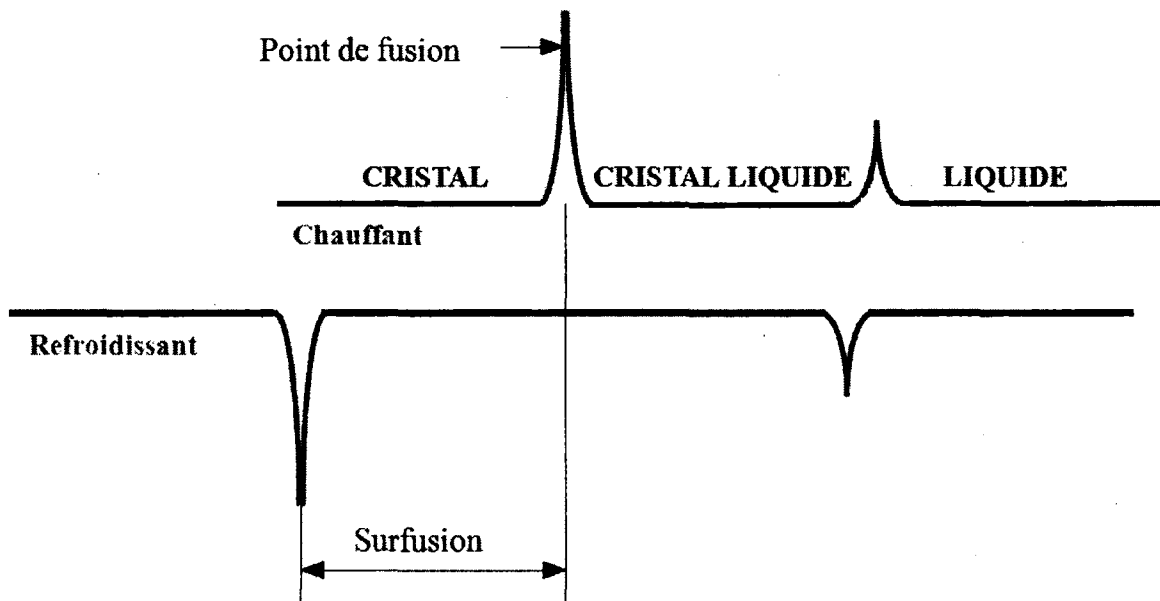


Figure 30. Exemple typique d'une analyse en DCS d'un matériau liquide cristallin.¹⁷

Les transitions de phases sont généralement classées en 2 types, selon la nomenclature d'Ehrenfest : le premier ordre et le deuxième ordres. Les transitions de premier ordre montrent une discontinuité dans la dérivée première de l'énergie libre lors d'une transition de phase et forment des pics bien définis. Les transitions de deuxième ordre possèdent une discontinuité dans la dérivée seconde de l'énergie libre à une transition de phases donc, l'enthalpie d'une transition de deuxième ordre est nulle. La transition SmC-SmA est une transition de deuxième ordre, cette transition est difficile, parfois impossible à détecter par DSC. Elle s'étend sur une plage de températures relativement large et peut former un petit pic de faible intensité avec une très faible valeur d'enthalpie.

L'analyse en DSC est souvent réalisée en premier lors de la caractérisation d'un cristal liquide, où les différentes mésophases sont obtenues par variation de température. Cette étude permet donc de savoir au préalable les températures des diverses transitions de phase qui pourront éventuellement être observées lors de l'analyse en MOP et en DRX.

3.1.1 Résultats de DCS

La section suivante présente les résultats obtenus par DSC. Les Tableaux 14 à 17 montrent les valeurs de températures pour différentes transitions de phase ainsi que les valeurs d'enthalpies associées à celles-ci pour chacun des composés. Lors de cette analyse, trois transitions de phase peuvent être perçues; la transition cristal (Cr)-SmC, la transition SmC-SmA et la transition SmA-I. Pour les raisons mentionnées ci-dessus, la transition SmC-SmA n'est pas toujours visible en DCS. Dans les Tableaux 14 à 17, la température de transition et la valeur de l'enthalpie de transition ne sont pas toujours mentionnées pour la transition SmC-SmA, mais cette transition existe bel et bien, car les résultats en MOP et en DRX, qui seront présentés dans les sections 3.2.3 et 3.3.1, justifient la présence de ce type de transition de phase par l'apparition des défauts et des textures propres à cette transition. De plus, les Tableaux 14 à 17 indiquent les températures de transition de phase et les valeurs d'enthalpies obtenues en montée et en descente en température. Ces valeurs sont souvent similaires, car les transitions de phases sont réversibles, mais en descente de température, les valeurs sont souvent inférieures quand montée en raison de la présence de surfusion que peut subir l'échantillon. Par contre, quelques analyses ne montrent pas toujours ce comportement de réversibilité, il est donc important de prendre en considération les deux types de température, en montée et en descente, pour avoir une idée globale de la valeur des températures de transition de phase.

Tableau 14. Résultats des températures de transition et des valeurs d'enthalpie pour la Famille #1.

Entrée	Composés	Transition	Températures (°C)		Enthalpie (J/g)	
			Montée	Descente	Montée	Descente
1	49 8n-3N-8p	Cr-SmC	48,8	-	1,20	-
		SmC-SmA	-	-	-	-
		SmA-I	66,6	66,4	3,40	4,20
2	50 10n-3N-8p	Cr-SmC	52,4	35,6	45,5	41,7
		SmC-SmA	-	-	-	-
		SmA-I	80,8	80,6	2,90	3,00
3	51 12n-3N-8p	Cr-SmC	59,6	37,2	40,1	42,7
		SmC-SmA	-	73,5	-	0,20
		SmA-I	77,1	76,5	3,30	1,68
4	52 14n-3N-8p	Cr-SmC	56,7	49,1	49,7	56,4
		SmC-SmA	65,6	-	1,90	-
		SmA-I	80,2	79,4	4,00	4,10
5	53 8n-3N-12p	Cr-SmC	-	37,2	-	9,63
		SmC-SmA	-	-	-	-
		SmA-I	77,0	62,9	2,92	17,4

À la lumière des résultats obtenus par DSC pour la Famille #1, il est possible d'affirmer que lorsque $n=8$ et $n=14$, soit les composés **49** et **52**, les températures de transition de phase Cr-SmC et SmA-I augmentent. Par contre, les valeurs des températures pour ces mêmes transitions de phase dans les composés **50** et **52** sont assez similaires, il est donc impossible de remarquer une tendance entre le nombre d'atomes de carbones de la chaîne aliphatique n et les températures de transition. Le composé **51** possède une transition de phase SmA-I qui se situe en dessous des composés **50** et **52**. Il est possible de remarquer la présence de la transition SmC-SmA pour deux composés, soit **51** et **52**. Pour le composé **53**, les résultats obtenus sont semblables à ceux obtenus pour le composé **51** pour la transition SmA-I en montée de température et pour la transition Cr-SmC en descente de température. Pour cette famille, l'inversion du nombre d'atome de carbone des chaînes aliphatiques ne produit aucun changement notable à la suite de cette analyse.

Tableau 15. Résultats des températures de transition et des valeurs d'enthalpie pour la Famille #2.

Entrée	Composés	Transition	Températures (°C)		Enthalpie (J/g)	
			Montée	Descente	Montée	Descente
1	54 8n-2N-8p	Cr-SmC	42,0	-	21,7	-
		SmC-SmA	-	-	-	-
		SmA-I	82,1	81,8	3,80	3,90
2	55 10n-2N-8p	Cr-SmC	54,9	-	28,2	-
		SmC-SmA	-	-	-	-
		SmA-I	86,8	84,2	4,80	5,90
3	56 12n-2N-8p	Cr-SmC	53,3	-	66,3	-
		SmC-SmA	74,1	-	0,14	-
		SmA-I	87,3	86,3	5,30	6,90
4	57 14n-2N-8p	Cr-SmC	59,5	14,9	45,7	25,5
		SmC-SmA	-	-	-	-
		SmA-I	87,8	85,3	3,90	2,50
5	58 8n-2N-12p	Cr-SmC	56,0	-	52,9	-
		SmC-SmA	-	-	-	-
		SmA-I	85,6	85,1	4,38	4,63

En ce qui concerne la Famille #2, il est possible de remarquer une tendance pour les températures de transition de phase SmA-I, en montée de température, pour les composés **54** à **57**. Les températures de cette transition augmentent lorsque le nombre de carbones (de 8 à 14 carbones) augmente au niveau de la chaîne aliphatique n. Le composé **56** est le seul où il est possible de remarquer la transition SmA-SmC. Cette transition, à 74,1°C, possède une valeur d'enthalpie très faible soit de 0,13 J/g. Pour le composé **58**, les résultats obtenus diffèrent de ceux obtenus pour la Famille #1. La transition SmA-I, en montée et en descente de température, se retrouve plus proche de la transition obtenue pour le composé **55** qui possède un nombre d'atomes de carbones de 10 sur la chaîne n et un nombre d'atomes de carbones de 8 sur la chaîne p.

Tableau 16. Résultats des températures de transition et des valeurs d'enthalpie pour la Famille #3.

Entrée	Composés	Transition	Températures (°C)		Enthalpie (J/g)	
			Montée	Descente	Montée	Descente
1	62 8n-3A-8p	Cr-SmC	69,5	39,2	40,7	1,61
		SmC-SmA	-	-	-	-
		SmA-I	106	104	5,05	6,54
2	63 10n-3A-8p	Cr-SmC	73,9	55,2	28,5	41,6
		SmC-SmA	-	-	-	-
		SmA-I	112	109	5,60	4,96
3	60 12n-3A-8p	Cr-SmC	82,2	67,0	63,1	63,5
		SmC-SmA	-	-	-	-
		SmA-I	115	113	5,20	2,80
4	64 14n-3A-8p	Cr-SmC	85,2	74,7	66,4	72,8
		SmC-SmA	-	83,7	-	0,56
		SmA-I	114	113	5,90	3,40
5	65 8n-3A-12p	Cr-SmC	69,5	-	27,2	-
		SmC-SmA	77,1	-	1,08	-
		SmA-I	112	110	3,10	4,53

Pour la Famille #3, la même conclusion que pour la Famille #2 est valable, c'est-à-dire que plus le nombre d'atomes de carbone sur la chaîne aliphatique n augmente, plus les températures, pour les transitions Cr-SmC et SmA-I tant en montée qu'en descente de température, se voient augmentées. Lors de cette analyse, il est possible de remarquer la présence de la transition SmC-SmA pour deux composés, soit les mésogènes **64** et **65**, qui possèdent tous deux des valeurs d'enthalpie très faibles. Comme pour la Famille #2, le composé **65** possède davantage de similitudes avec le composé **63** pour la transition SmA-I en montée et en descente de température.

Tableau 17. Résultats des températures de transition et des valeurs d'enthalpie pour la Famille #4.

Entrée	Composés	Transition	Températures (°C)		Enthalpie (J/g)	
			Montée	Descente	Montée	Descente
1	66 8n-2A-8p	Cr-SmC	37,1	-	28,9	-
		SmC-SmA	-	-	-	-
		SmA-I	96,2	73,9	2,50	28,1
2	67 10n-2A-8p	Cr-SmC	72,5	-	12,7	-
		SmC-SmA	-	-	-	-
		SmA-I	94,5	93,6	2,40	0,16
3	61 12n-2A-8p	Cr-SmC	-	62,4	-	13,6
		SmC-SmA	83,9	79,9	1,00	1,57
		SmA-I	102	-	0,35	-
4	68 14n-2A-8p	Cr-SmC	38,1	17,6	22,6	17,6
		SmC-SmA	-	-	-	-
		SmA-I	98,6	98,9	2,43	1,96
5	69 8n-2A-12p	Cr-SmC	32,9	9,49	16,2	1,38
		SmC-SmA	-	-	-	-
		SmA-I	85,4	71,7	1,02	13,4

Finalement pour la Famille #4, la même conclusion obtenue pour la Famille #1 peut s'appliquer. Il n'est pas possible de remarquer une corrélation entre le nombre de carbones de la chaîne aliphatique n en fonction de la température pour la transition de phase SmA-I. Le composé **61** est le seul où il est possible d'observer la transition SmC-SmA. De plus, cette transition est visible en montée et en descente de température. Fait surprenant, le composé **69** possède des transitions de phase Cr-SmC et SmA-I plus basses que tous les autres membres de la Famille #4.

Dans les résultats de DSC présentés ci-dessus, il manque beaucoup d'informations au niveau de la transition SmC-SmA. Ce manque d'information ne permet pas de se prononcer sur la stabilité de la mésophase SmC, du point de vue de la plage de températures qu'elle peut posséder pour les différents mésogènes. L'analyse en DSC est un guide pour poursuivre la caractérisation physico-chimique des mésogènes. Les résultats en MOP et en DRX seront donc cruciaux afin de déterminer les températures exactes et les plages de stabilité des transitions de phase en se fiant à l'évolution des défauts et des

textures propres des mésophases en fonction de la température. Dans les paragraphes qui suivent les tableaux de résultat obtenu en DSC, les températures de transition de phase ont été comparées au sein d'une même famille. La comparaison détaillée des familles entre elle se fera dans la section 3.4 de ce chapitre.

3.2 MOP

L'analyse en MOP permet d'identifier la température et la nature des mésophases en observant les défauts au sein d'un matériau. Le mécanisme de ce type d'appareil est très simple et est représenté dans la Figure 31. La lumière d'une lampe passe dans un premier polariseur qui permet comme son nom l'indique, de polariser la lumière blanche. Par la suite, cette lumière polarisée passe au travers d'un échantillon liquide cristallin et il en résulte deux composantes dues à la biréfringence du matériau. Ces composantes passent ensuite dans l'analyseur qui polarise la lumière perpendiculairement au polariseur. Si les composantes optiques sont parallèles au polariseur ou à l'analyseur, il n'y a aucune luminosité. Si au contraire, les composantes se retrouvent à 45° par rapport au polariseur ou l'analyseur, la luminosité est maximale.

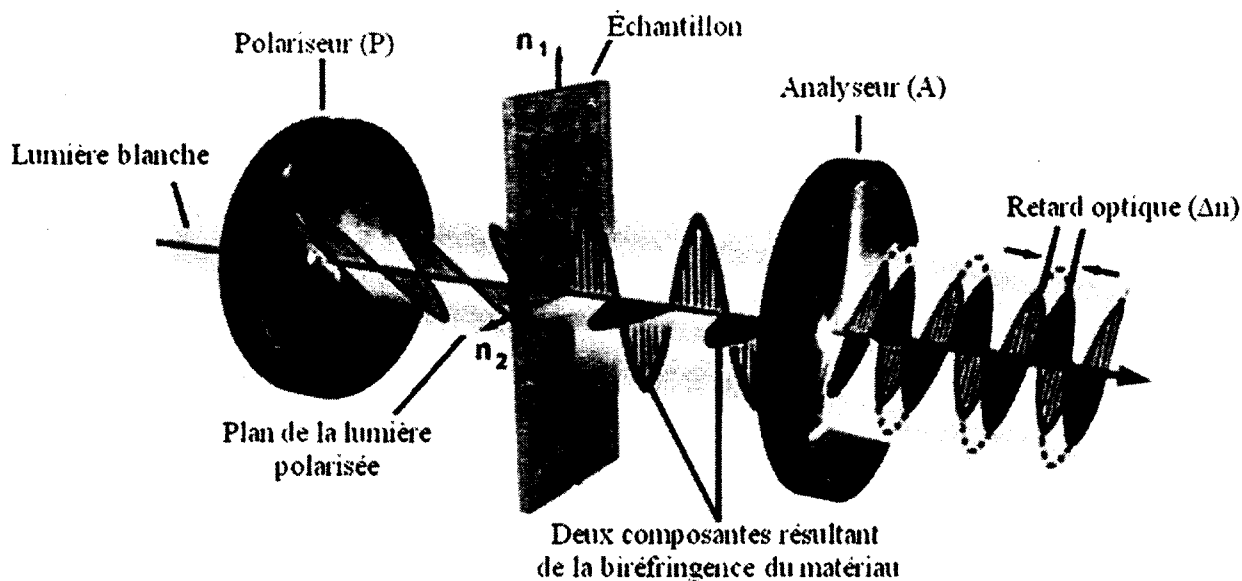


Figure 31. Représentation du fonctionnement d'une analyse en MOP.⁵³

3.2.1 Biréfringence

La biréfringence (Δn) est une propriété optique d'un matériau dans lequel la lumière se propage de façon anisotrope. Son origine se trouve au niveau de la polarisabilité moléculaire. Dans les mésogènes, le corps rigide est généralement formé de plusieurs cycles aromatiques, pour lequel il y a une délocalisation privilégiée des électrons π . Dans un échantillon de cristaux liquides, les indices de réfraction (n) ne sont pas uniformes et dépendent de l'orientation des molécules. Dans un tel système, il est possible d'en définir deux : les indices de réfraction perpendiculaire (n_{\perp}) et les indices de réfraction parallèle (n_{\parallel}) car ils dépendent de la racine carrée de la constante diélectrique. Ces deux indices de réfraction ne sont pas égaux comme le montre qualitativement la Figure 32, ce qui entraîne un retard optique. En somme, la biréfringence est la différence d'indice de réfraction (Δn) que possède un matériau. La Figure 32 représente les différents indices de réfraction dans une molécule selon le sens du déplacement des électrons. La biréfringence d'un matériau est le résultat d'une organisation ou d'une orientation anisotrope de molécule.

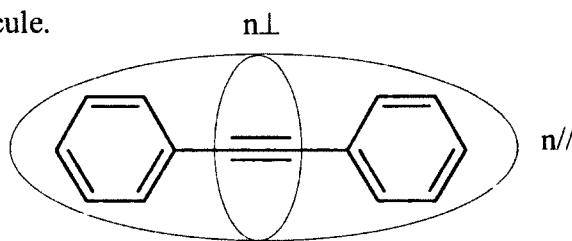


Figure 32. Représentation des différents indices de réfraction.

3.2.2 Origine des défauts

Les défauts et les textures perçus au MOP sont très révélateurs du type de mésophase. Dans le cadre de cette étude, il y a trois types de textures qui indiquent la présence des mésophases souhaitées, soit les défauts qui mènent à la formation de coniques focales et coniques focales brisées qui sont révélateurs de la mésophase SmA et SmC ainsi que les textures en Schlieren caractéristique de la mésophase SmC ou N. Ces types de texture ont été introduits à l'aide d'image dans le chapitre 1. La section suivante explique l'origine des défauts qui sont observés au MOP selon l'arrangement des molécules au sein des mésophases.

Les défauts qui sont perçus comme des domaines focaux sont issus de l'arrangement des molécules en couches sous forme cylindrique communément appelé, cylindre de Dupin. Cet arrangement est

énergétiquement favorable. Lorsque deux cylindres croissent, chacun autour d'un point de singularité, avec des vitesses de nucléation différentes et qu'après un certain temps ils se touchent, il est possible de former une forme géométrique en reliant les points de singularité situés au centre des cylindres. Cette forme est une hyperbole et elle est issue de la conique focale révélatrice de la mésophase SmA. La Figure 33 représente à gauche un cylindre de Dupin, au milieu le processus de croissance des cylindres qui donnent lieu à la formation de l'hyperbole et à droite la forme vue en 3D qui donne la configuration de la conique focale.

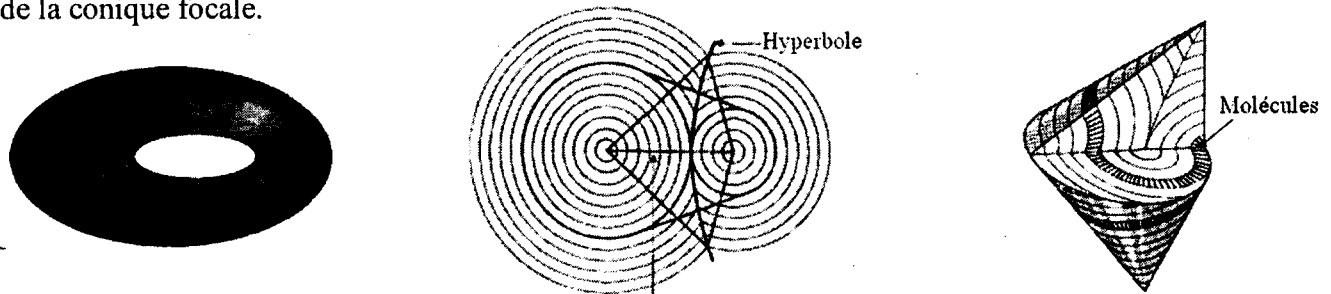


Figure 33. Représentation de la formation d'une conique focale.¹⁷

En ce qui touche les coniques focales brisées révélatrices de la mésophase SmC, leurs formations sont issues des coniques focales de la mésophase SmA. Le bris des coniques focales vient de la compression des couches qu'exerce la formation de l'angle d'inclinaison lors du passage de la mésophase SmA-SmC en descente de température.

En ce qui concerne le dernier type de texture, soit les textures en Schlieren, celles-ci prennent leurs origines dans la formation des brosses illustrées dans la Figure 34. Les molécules s'organisent autour d'un point de singularité ou d'un point de nucléation. Les molécules qui se retrouvent dans le même axe que les polariseurs du MOP apparaissent noires au microscope et il porte le nom de brosse de Schlieren. Au contraire, les molécules se retrouvant entre les axes des polariseurs vont être perçues au microscope sous différentes couleurs.

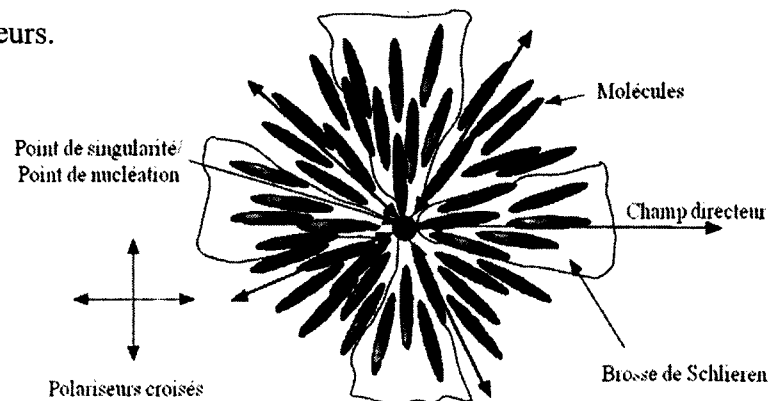


Figure 34. Illustration de l'origine des brosses pour les textures en Schlieren.¹⁷

Les textures de type Schlieren sont significatives de deux types de mésophase, soit la SmC et la N. Afin de différencier la mésophase SmC de la N, lorsqu'il y a présence de texture en Schlieren, il suffit de compter le nombre de brosses : la mésophase N possède 2 et/ou 4 brosses dans un même domaine tandis que la mésophase SmC en contient 4 uniquement. La Figure 35 illustre le nombre et l'emplacement des brosses de Schlieren que peuvent posséder les phases N ou SmC.

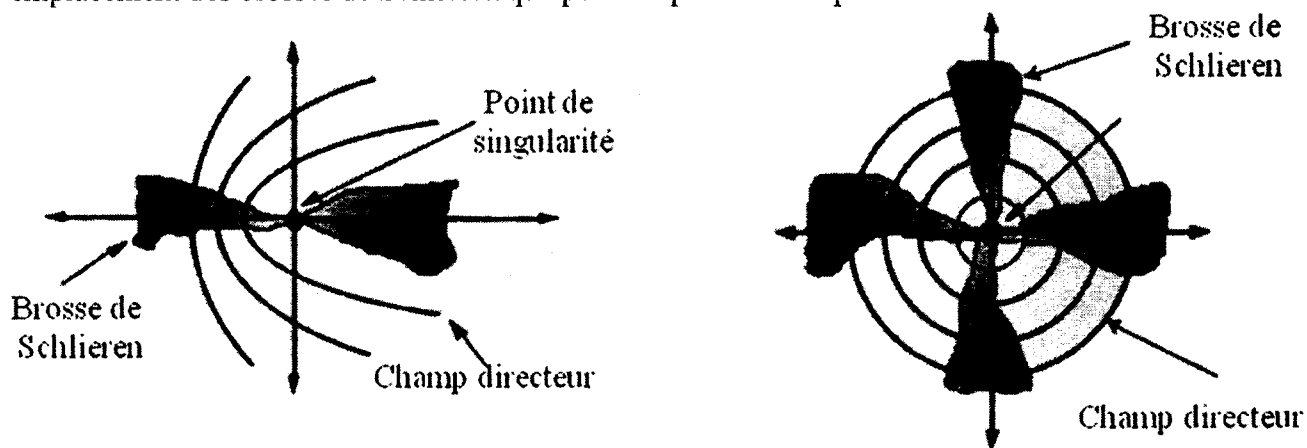


Figure 35. Illustration du nombre et de l'emplacement des brosses de Schlieren que possèdent les mésophases N (image de droite et de gauche) ou SmC (image de droite seulement).¹⁷

Les analyses au MOP sont toujours réalisées lors du cycle de refroidissement à partir du liquide isotrope, car les échantillons présentent des textures mieux définies du fait de l'apparition des défauts. De plus, en refroidissant l'échantillon, les textures d'une mésophase à l'autre sont conservées, car les défauts de la phase précédente sont transmis à la mésophase suivante, ce phénomène porte le nom de paramorphisme. Il est donc évident de remarquer la formation de coniques focales brisées pour la SmC lorsque la mésophase qui la précède est de type SmA révélée par des coniques focales. Si la mésophase SmA n'est pas présente dans l'analyse des mésophases d'un cristal liquide ou que la texture observée est homéotrope, la présence de la mésophase SmC sera caractérisée par des textures de type Schlieren à 4 brosses. De plus, les échantillons ont été déposés sur une lamelle de verre préalablement frottée sur un revêtement de téflon chaud afin d'induire une orientation au sein des mésogènes du matériau.

3.2.3 Résultats de MOP

La section suivante présente les résultats obtenus en MOP pour les différents mésogènes. Les résultats sont présentés sous forme de tableau, Tableaux 18 à 21, où l'on retrouve les températures de transition de phase ainsi que les plages de température des mésophases SmC et SmA. Ces températures ont été

déterminées par l'évolution des défauts perçus en refroidissant les différents échantillons. De plus, à la suite des tableaux, des d'images révélatrices des textures sont présentées. Cette analyse, couplée avec l'analyse en DSC, permet de bien déterminer les températures de transition de phase et le type de mésophase.

Tableau 18. Résultats des températures de transition et des plages de température pour la Famille #1 obtenues par MOP.

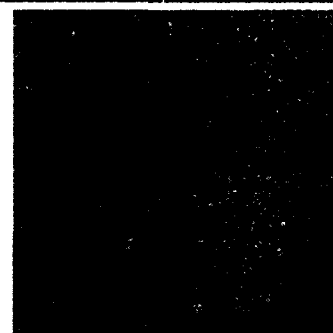
Entrée	Composés	Transition	Températures (°C)	Plage de température (°C)	
				SmC	SmA
1	49 8n-3N-8p	Cr-SmC	40	16	14
		SmC-SmA	56		
		SmA-I	70		
2	50 10n-3N-8p	Cr-SmC	47	25	9
		SmC-SmA	72		
		SmA-I	81		
3	51 12n-3N-8p	Cr-SmC	56	14	4
		SmC-SmA	70		
		SmA-I	74		
4	52 14n-3N-8p	Cr-SmC	55	11	17
		SmC-SmA	66		
		SmA-I	83		
5	53 8n-3N-12p	Cr-SmC	38	9	32
		SmC-SmA	47		
		SmA-I	79		



49 : Cr-34°C



52 : SmC-67°C



51 : SmA-73°C

Figure 36. Illustrations typiques des différentes mésophases obtenues au MOP pour la Famille #1.

Tableau 19. Résultats des températures de transition et des plages de température pour la Famille #2
obtenues au MOP.

Entrée	Composés	Transition	Températures (°C)	Plage de température (°C)	
				SmC	SmA
1	54 8n-2N-8p	Cr-SmC	41	15	26
		SmC-SmA	56		
		SmA-I	82		
2	55 10n-2N-8p	Cr-SmC	56	12	20
		SmC-SmA	68		
		SmA-I	88		
3	56 12n-2N-8p	Cr-SmC	59	16	13
		SmC-SmA	75		
		SmA-I	88		
4	57 14n-2N-8p	Cr-SmC	61	15	14
		SmC-SmA	76		
		SmA-I	88		
5	58 8n-2N-12p	Cr-SmC	38	10	40
		SmC-SmA	48		
		SmA-I	88		

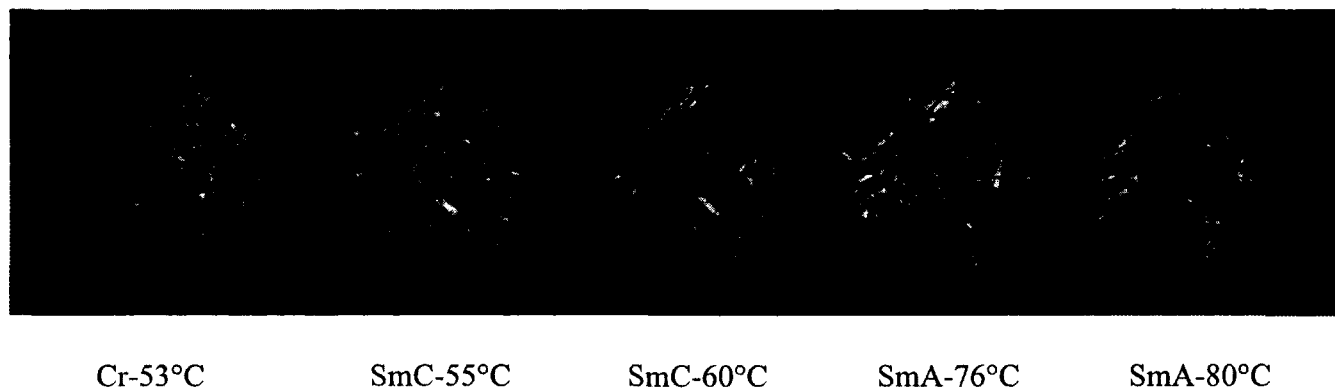


Figure 37. Illustrations typiques des différentes mésophases obtenues au MOP pour la Famille #2-
Composé 56.

Tableau 20. Résultats des températures de transition et des plages de température pour la Famille #3
obtenues au MOP.

Entrée	Composés	Transition	Températures (°C)	Plage de température (°C)	
				SmC	SmA
1	62 8n-3A-8p	Cr-SmC	40	20	46
		SmC-SmA	60		
		SmA-I	106		
2	63 10n-3A-8p	Cr-SmC	53	25	34
		SmC-SmA	78		
		SmA-I	112		
3	60 12n-3A-8p	Cr-SmC	70	26	17
		SmC-SmA	96		
		SmA-I	113		
4	64 14n-3A-8p	Cr-SmC	77	21	18
		SmC-SmA	98		
		SmA-I	116		
5	65 8n-3A-12p	Cr-SmC	64	8	38
		SmC-SmA	72		
		SmA-I	110		



SmC-74°C

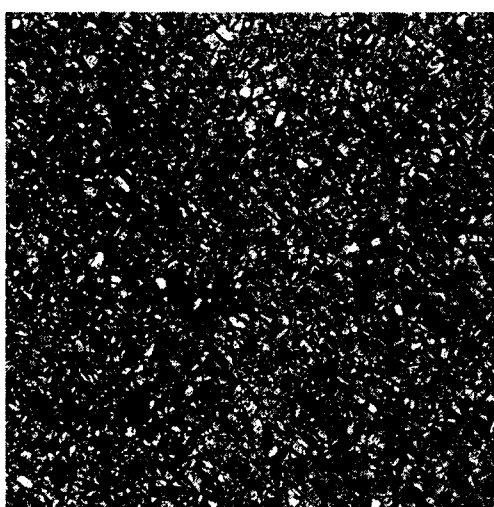


SmA-90°C

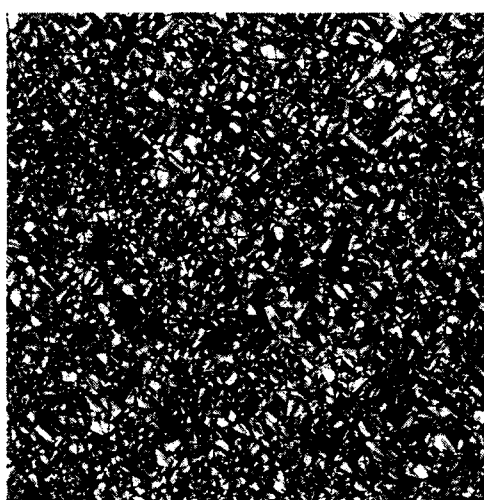
Figure 38. Illustrations typiques des différentes mésophases obtenues au MOP pour la Famille #3-
Composé 63.

Tableau 21. Résultats des températures de transition et des plages de température pour la Famille #4
obtenues au MOP.

Entrée	Composés	Transition	Températures (°C)	Plage de température (°C)	
				SmC	SmA
1	66 8n-2A-8p	Cr-SmC	38	18	41
		SmC-SmA	56		
		SmA-I	97		
2	67 10n-2A-8p	Cr-SmC	55	18	22
		SmC-SmA	73		
		SmA-I	95		
3	61 12n-2A-8p	Cr-SmC	62	19	14
		SmC-SmA	81		
		SmA-I	95		
4	68 14n-2A-8p	Cr-SmC	63	20	16
		SmC-SmA	83		
		SmA-I	99		
5	69 8n-2A-12p	Cr-SmC	33	31	31
		SmC-SmA	64		
		SmA-I	95		



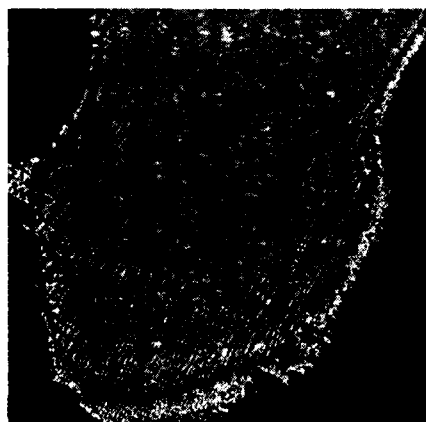
SmC-50°C



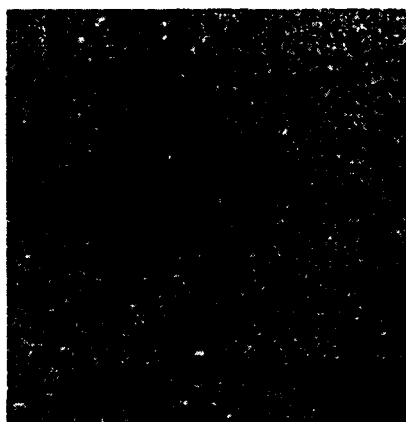
SmA-86°C

Figure 39. Illustrations typiques des différentes mésophases obtenues au MOP pour la Famille #4-
Composé 67.

L'analyse au MOP a aussi été exécutée avec les mésogènes ayant subi la séparation par CPS. Les textures obtenues sont très révélatrices du type de mésophase désiré surtout pour la mésophase SmC* où il est possible de remarquer des motifs de type «plane layers dip». La mésophase SmA est aussi présente pour les énantiomères de ces mésogènes. La Figure 40 montre des exemples de textures obtenues pour cette analyse.



56-Énantiomère 1 SmC*-62°C



60-Énantiomère 2 SmA-89°C

Figure 40. Illustrations obtenues au MOP pour les mésogènes séparés par CPS.

À la lumière des résultats obtenus pour l'analyse en MOP, il est possible de remarquer des relations entre les mésogènes d'une même famille : plus le nombre d'atomes de carbone sur la chaîne aliphatique des corps mésogéniques est large, plus les températures de transition de phase ont tendance à augmenter, phénomène qui n'était pas évident de percevoir lors des analyses en DSC. Les Figures 41 à 44 illustrent cette affirmation sous forme de graphique pour chacune des familles. Cette tendance n'est cependant pas remarquée dans le cas de la Famille #1 où il est possible de remarquer une diminution de la température pour la transition de phase SmC-SmA lorsque les mésogènes contiennent 12 ou 14 atomes de carbones sur la chaîne aliphatique.

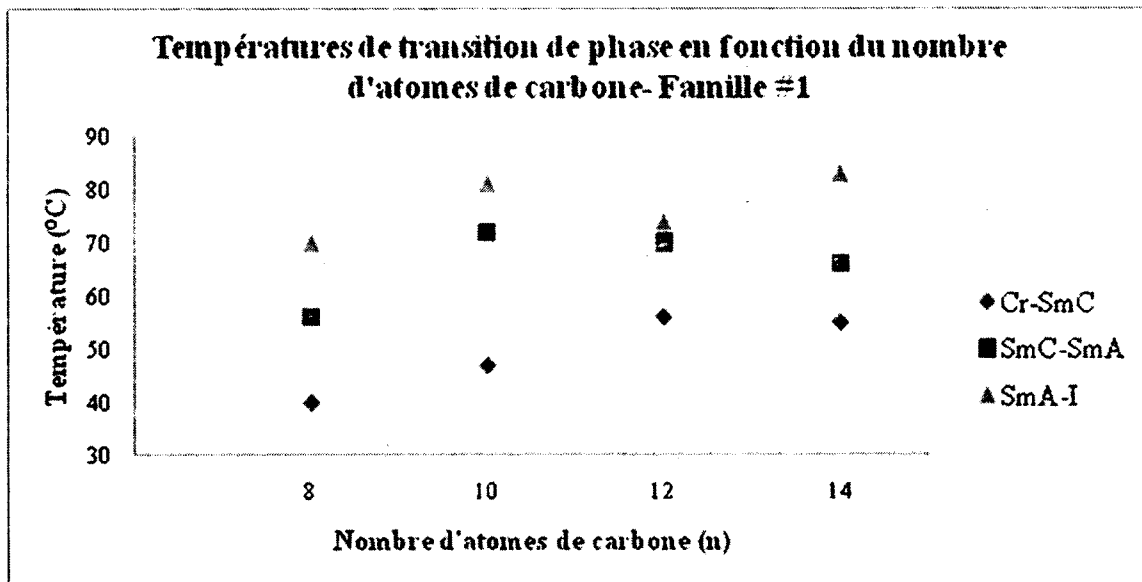


Figure 41. Graphique des températures de transition de phase en fonction du nombre d'atomes de carbone-Famille #1.

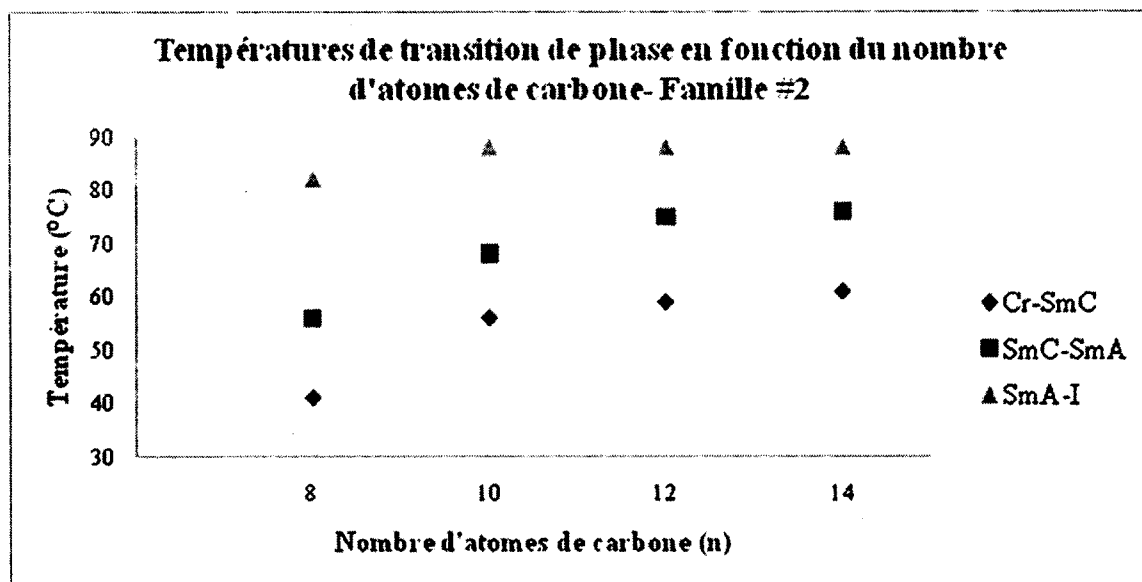


Figure 42. Graphique des températures de transition de phase en fonction du nombre d'atomes de carbone-Famille #2.

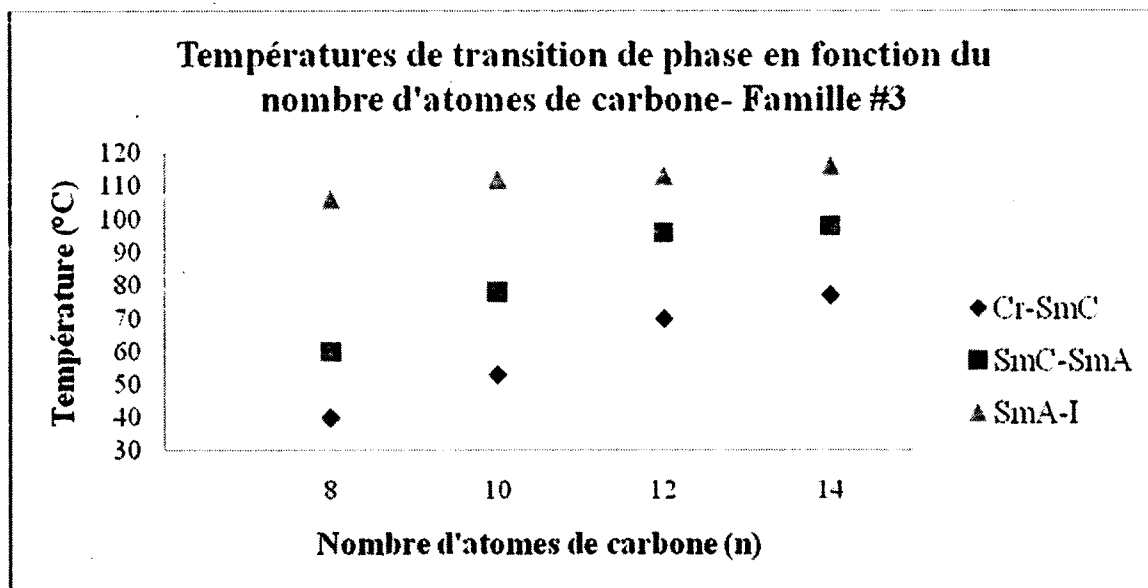


Figure 43. Graphique des températures de transition de phase en fonction du nombre d'atomes de carbone-Famille #3.

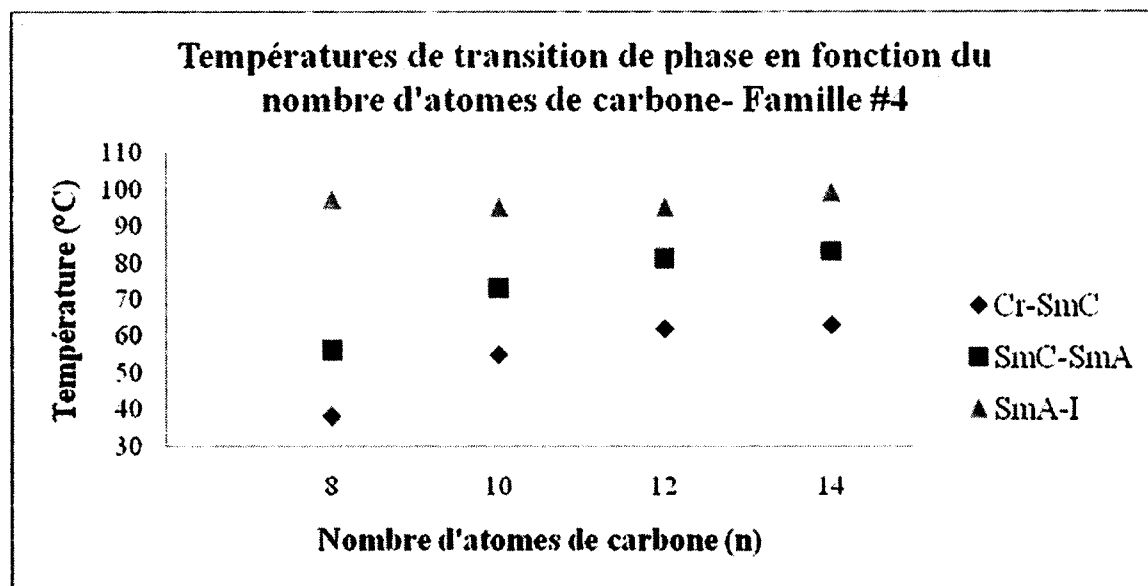


Figure 44. Graphique des températures de transition de phase en fonction du nombre d'atomes de carbone-Famille #4.

3.3 DRX

L'analyse DRX des différentes mésophases permet de confirmer les observations obtenues en DSC et en MOP. Cette technique permet de produire un patron de diffraction qui révèle la structure du cristal liquide. L'utilisation de la diffraction de poudres comme méthode d'analyse est importante. L'échantillon à analyser est polycristallin avec la variation de température et la partie irradiée contient un très grand nombre de cristallites à orientation parfaitement statistique.⁵⁴ L'utilisation d'un détecteur circulaire, montré à gauche dans la Figure 45, est nécessaire pour cette analyse. Les clichés obtenus pour cette analyse, représentés à droite de la Figure 45, forme des halots avec différentes intensités lumineuses. Les changements dans la distribution et l'intensité lumineuse des halots en fonction de la température sont directement reliés à la largeur des raies obtenues sur le diffractogramme. De plus, la méthode est pourvue d'une platine chauffante afin de détecter les variations de la structure en fonction de la température.

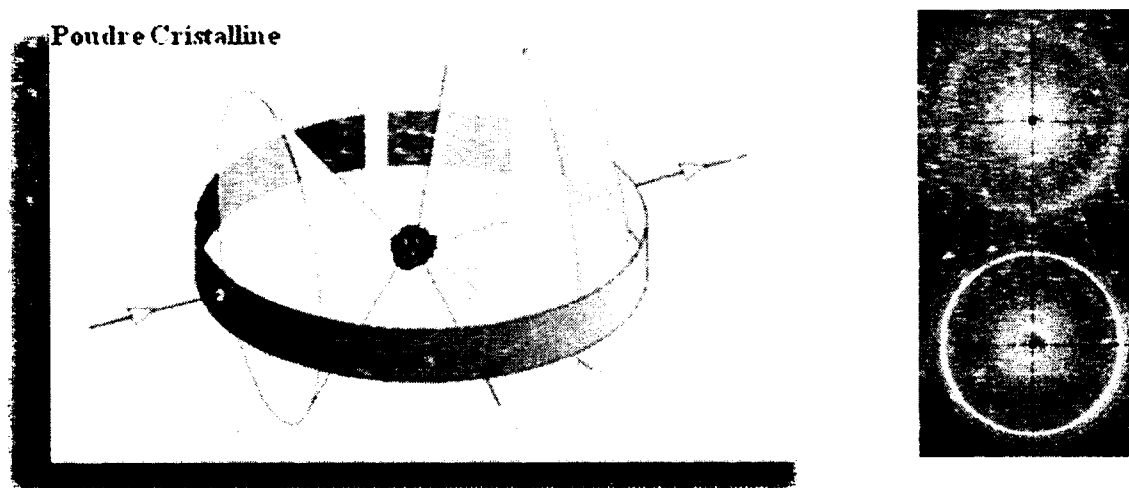


Figure 45. Analyse de DRX-diffraction des poudres.

Comme mentionné plus haut, l'analyse est effectuée en faisant varier la température afin d'étudier la dynamique du passage de la mésophase SmC à SmA, transition de phase difficilement ou nullement perçue lors des analyses en DSC en raison de sa faible enthalpie de transition. La figure 46 montre un diffractogramme, intensité diffractée en fonction de 2θ , typique pour un composé liquide cristallin possédant la mésophase SmC et SmA. Le diffractogramme de gauche montre la présence de deux pics : le premier est un pic assez fin qui représente une certaine périodicité dans les couches du matériau. Ce pic présent au petit angle (petite valeur de 2θ) possède une largeur du pic à mi-hauteur assez faible. Dans le cas des cristaux liquides, la largeur du pic à mi-hauteur est proportionnelle à $1/\xi$, soit l'inverse

de la longueur de corrélation. Donc, pour le premier pic fin, la longueur de corrélation est relativement grande et implique que les molécules possèdent un ordre à longue portée. Le deuxième pic présent pour des valeurs de 2θ grand, est quant à lui beaucoup plus élargie que le premier pic. Sa largeur à mi-hauteur est assez grande, donc la longueur de corrélation entre les molécules est faible, ce qui permet d'affirmer qu'il existe un certain désordre moléculaire. Dans le cadre de nos analyses, c'est le pic au petit angle qui nous intéresse lorsque l'on désire étudier le passage de la mésophase SmC-SmA.

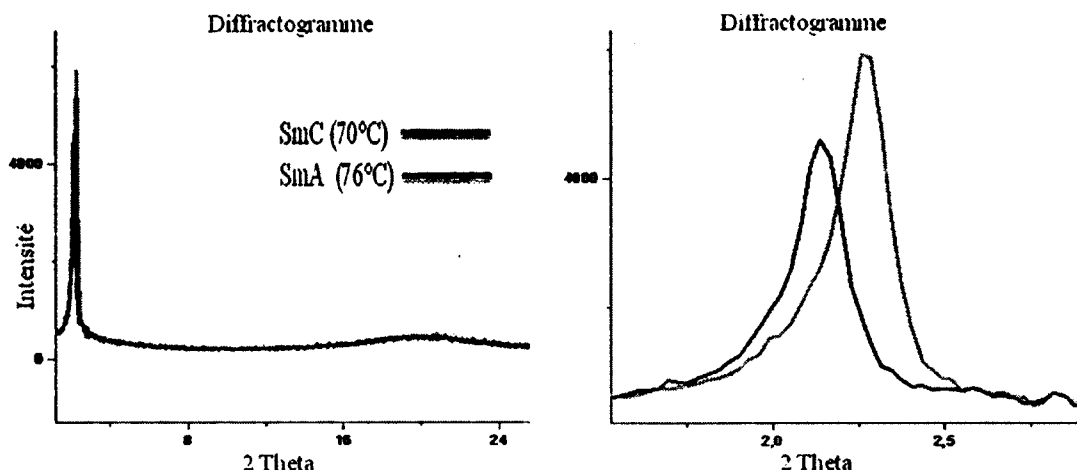


Figure 46. Diffractogramme typique d'un matériau liquide cristallin ayant une transition de phase SmC-SmA (à gauche le diffractogramme obtenu et à droite, un agrandissement).

Les résultats de l'analyse permettent de déterminer la valeur de la distance interréticulaire (d) à l'aide de la relation de Bragg, illustrée dans la Figure 47 et dans l'Équation 5, pour chaque valeur de 2θ . Pour chaque température, il est possible de remarquer des variations au niveau de la distance interréticulaire. Il est donc possible de tracer en graphique la distance interréticulaire en fonction de la température.

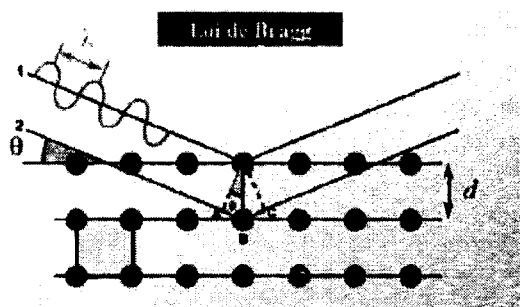


Figure 47. Représentation de la relation de Bragg.

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad \text{Équation 5}$$

Où d = Distance interréticulaire

θ = L'angle de déviation

n = Ordre de diffraction (1)

λ = Longueur d'onde de $K_{\alpha}\text{Cu}$ (1.54Å)

Sur ces graphiques, on remarque la présence d'un maximum. La valeur du point maximal correspond à la distance interréticulaire dans la mésophase SmA et coïncide avec la longueur de la molécule. À l'aide de la trigonométrie, il est possible de trouver l'angle d'inclinaison du mésogène quand celui-ci se retrouve dans la mésophase SmC. La Figure 48 représente le modèle trigonométrique utilisé. En appliquant équation trigonométrique 6, pour toutes les valeurs de la distance interréticulaire en fonction de la température, il est possible de déterminer la variation de l'angle d'inclinaison de la molécule lors du passage de la transition de phase SmC à SmA. Les résultats montrent que les valeurs de l'angle d'inclinaison diminuent avec l'augmentation de la température jusqu'à une valeur nulle qui représente la phase smectique A. Cette analyse permet de confirmer la température de transition de phase de la mésophase SmC à SmA, car les mésogènes au sein du matériau possèdent un angle quelconque, typique de la mésophase SmC et évolue vers un angle de valeur nulle, caractéristique dans la mésophase SmA.

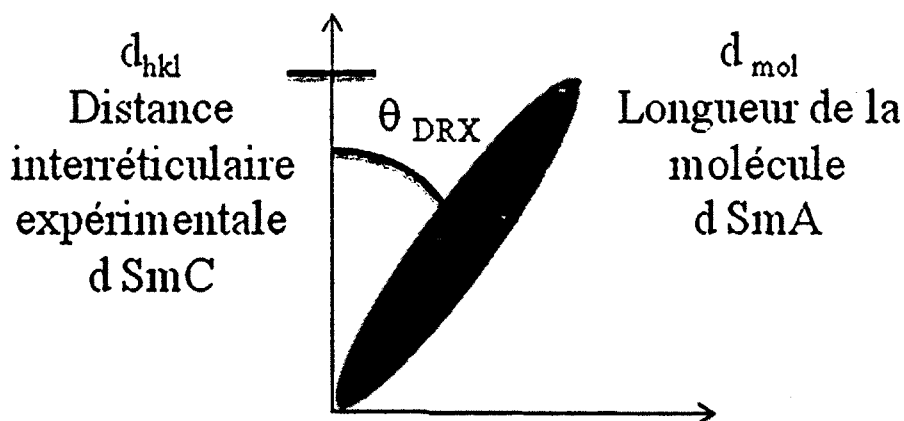


Figure 48. Modèle trigonométrique.

$$\theta_{DRX} = \cos^{-1} \left(\frac{d_{SmC}}{d_{SmA}} \right) \quad \text{Équation 6}$$

3.3.1 Résultats de DRX

La section suivante présente les résultats obtenus en DRX pour quelques mésogènes, car l'analyse de tous les mésogènes n'est pas finalisée en raison du manque de disponibilité de l'appareil. Toutefois, six résultats de DRX seront présentés dans la section suivante. Les trois premières familles possèdent des résultats concluant en DRX et au sein des familles, seulement deux mésogènes seront présentés.

Les résultats de l'analyse en DRX pour la Famille #1 sont présentés dans le Tableau 22. Nous remarquons que la température de transition de phase SmC-SmA est plus élevée pour le mésogène **50**, qui contient 10 atomes de carbone sur la chaîne aliphatique, que pour le mésogène **49** qui lui en contient que 8. Cette augmentation de 2 atomes de carbone sur la chaîne aliphatique du corps rigide se répercute dans la distance interréticulaire obtenue lors de cette analyse avec une différence de 2,6 Å entre les deux mésogènes. Pour ces deux composés issus de la même famille, il est intéressant de remarquer qu'ils possèdent un angle d'inclinaison presque similaire, soit de 19,8° et de 19,3°, quand ceux-ci se retrouvent dans la mésophase SmC.

Tableau 22. Résultats de DRX obtenus pour la Famille #1.

Entrée	Composés	Température de transition de phase SmC-SmA (°C)	Distance interréticulaire (Å)	Angle d'inclinaison θ (°)
1	49 8n-3N-8p	58	39,1	19,8
2	50 10n-3N-8p	72	41,7	19,3

Les Figures 49 et 50 présentent les graphiques du traitement de données de l'analyse en DRX obtenue pour la Famille #1, pour les composés **49 8n-3N-8p** et **50 10n-3N-8p**. Nous constatons sur les graphiques de la distance interréticulaire en fonction de la température, que les distances atteignent un maximum (à 62 °C pour le composé **49** et à 74°C pour le composé **50**). Ce maximum correspond à la distance interréticulaire dans la mésophase SmA. Les distances répertoriées dans le Tableau 22 sont les distances obtenues avant ce point, où la distance interréticulaire semble se maintenir pour quelques températures. En ce qui concerne les graphiques de la variation de l'angle d'inclinaison dans la

mésophase SmC en fonction de la température, il est possible de remarquer une diminution de l'angle en fonction de la température, donc en fonction du passage de la mésophase SmC vers SmA.

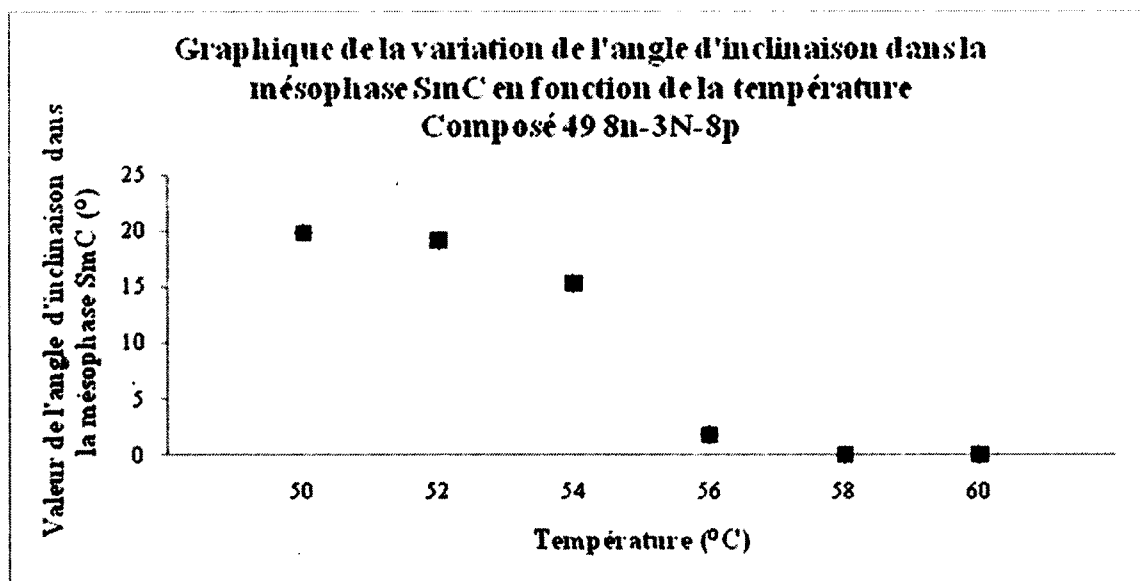
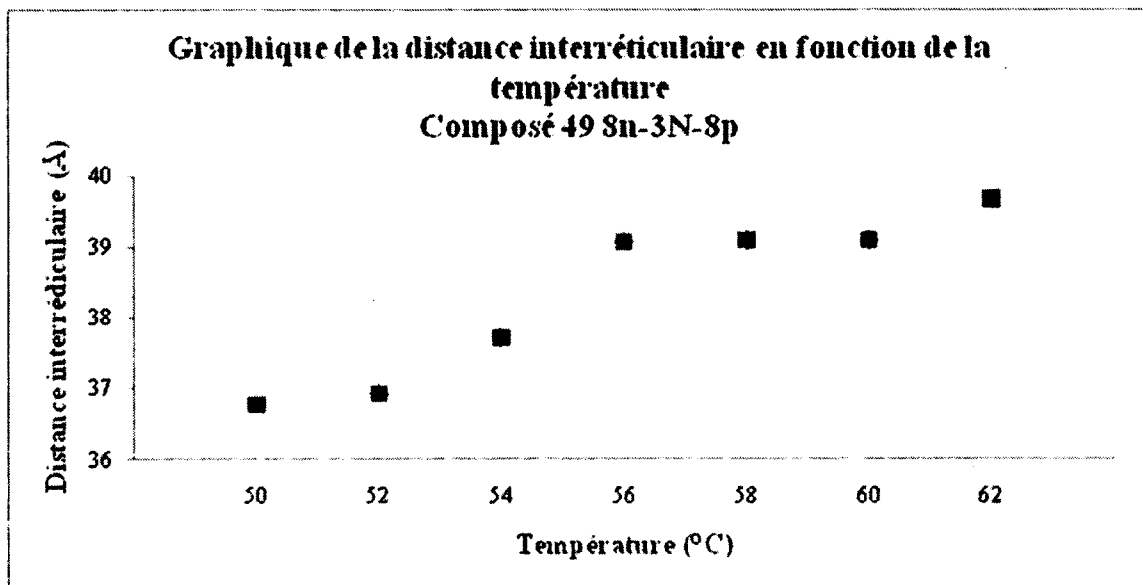


Figure 49. Graphiques de la distance interréticulaire en fonction de la température (en haut) et de l'angle d'inclinaison en fonction de la température (en bas) pour le composé 49 8n-3N-8p.

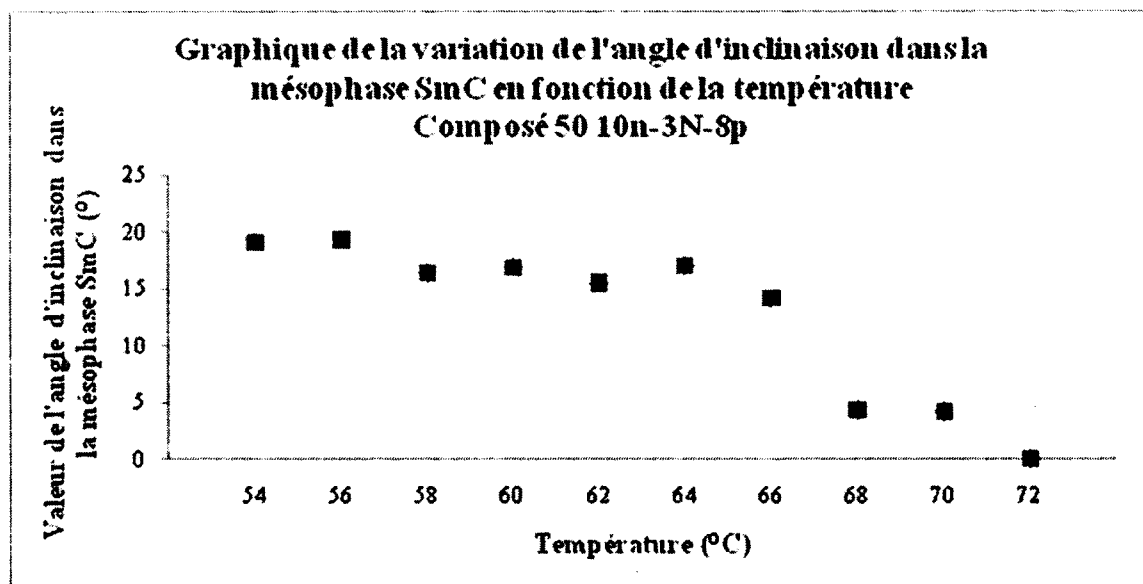
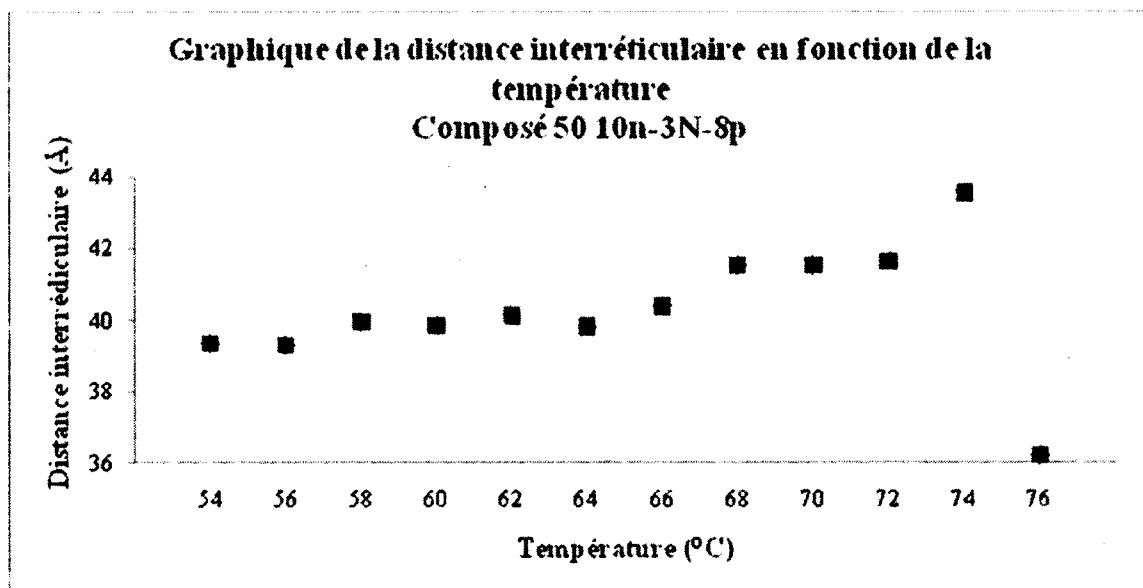


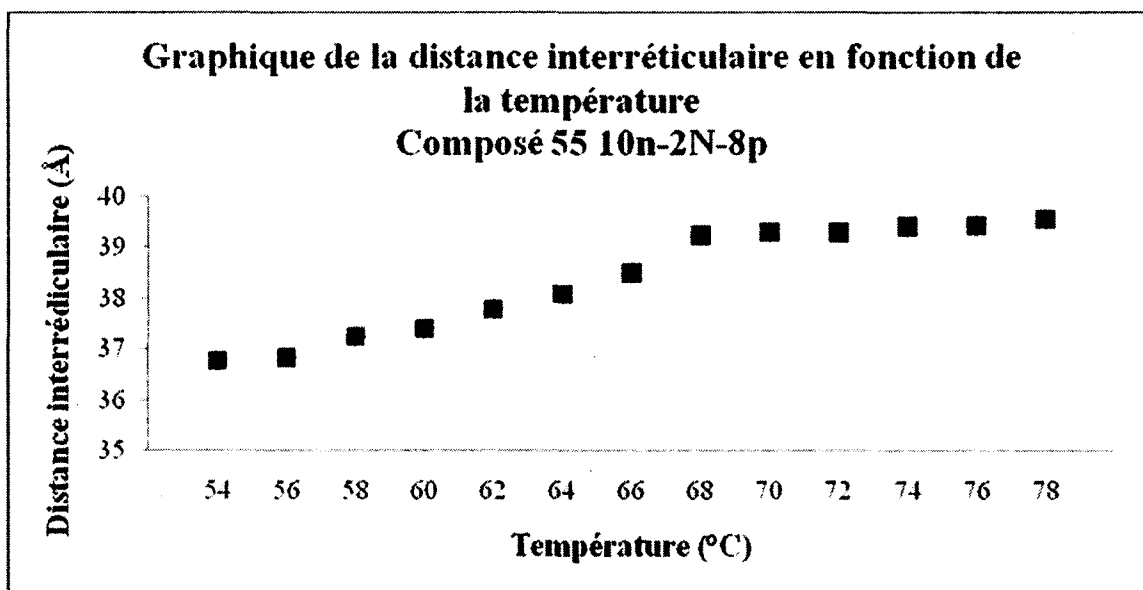
Figure 50. Graphiques de la distance interréticulaire en fonction de la température (en haut) et de l'angle d'inclinaison en fonction de la température (en bas) pour le composé 50 10n-3N-8p.

En ce qui concerne la Famille #2, les résultats de DRX sont présentés dans le Tableau 23. Comme pour la Famille #1, la température de transition de phase lors du passage de la SmC-SmA augmente avec le nombre d'atomes de carbone sur le corps rigide. La différence entre les distances interréticulaire pour les deux composés est de 2 Å, différence très similaire perçue dans la Famille #1. Il est possible de remarquer que l'angle d'inclinaison est différent de la Famille #1, soit plus élevé, et que la différence entre les deux mésogènes de la Famille #2 est d'ailleurs plus grand.

Tableau 23. Résultats de DRX obtenus pour la Famille #2.

Entrée	Composés	Température de transition de phase SmC-SmA (°C)	Distance interréticulaire (Å)	Angle d'inclinaison θ (°)
1	55 10n-2N-8p	68	39,2	20,4
2	56 12n-2N-8p	74	41,2	24,5

Les Figures 51 et 52 présentent les graphiques du traitement de données de l'analyse en DRX obtenue pour la Famille #2, pour les composés **55 10n-2N-8p** et **56 12n-2N-8p**. Il est possible de remarquer sur les graphiques que le point d'inflexion correspond à la température de transition de phase SmC et SmA et que la distance interréticulaire associée à cette température correspond à la longueur de la molécule dans la mésophase SmC.



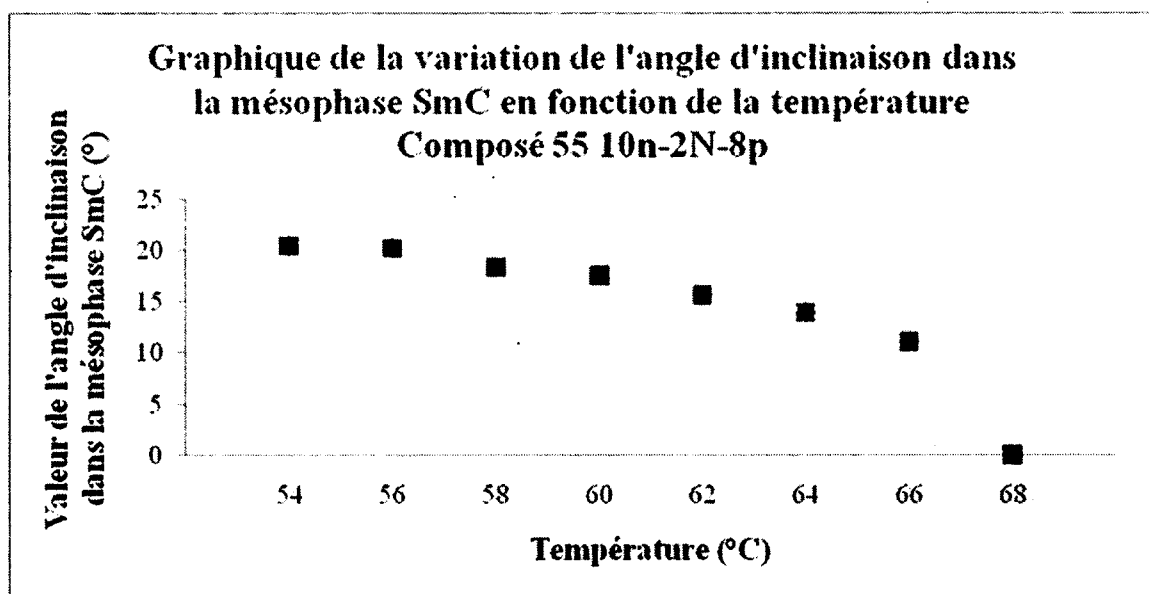
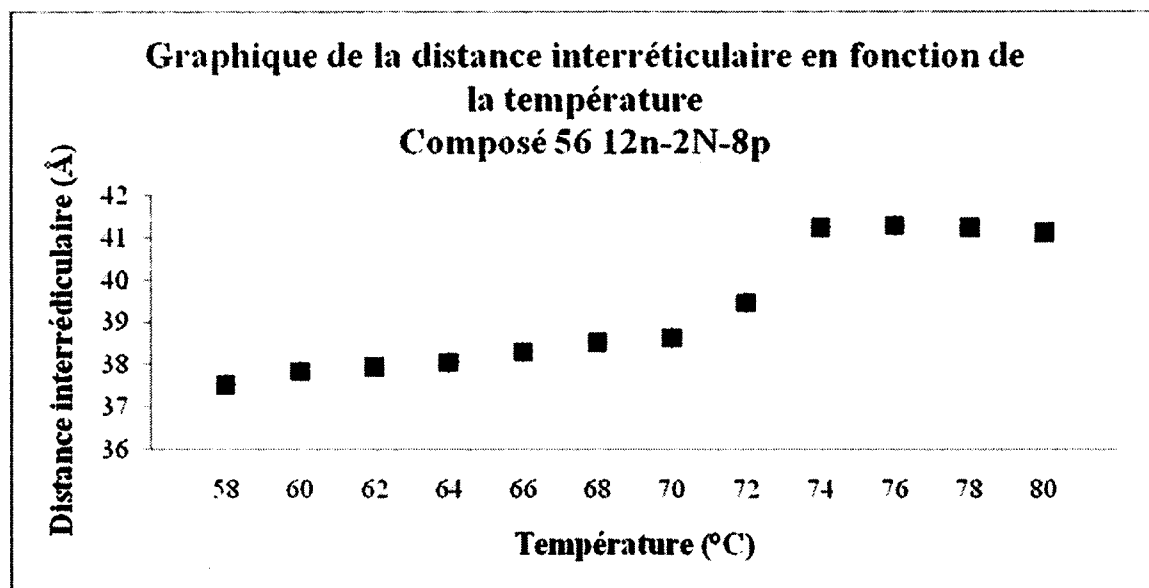


Figure 51. Graphiques de la distance interréticulaire en fonction de la température (en haut) et de l'angle d'inclinaison en fonction de la température (en bas) pour le composé **55 10n-2N-8p**.



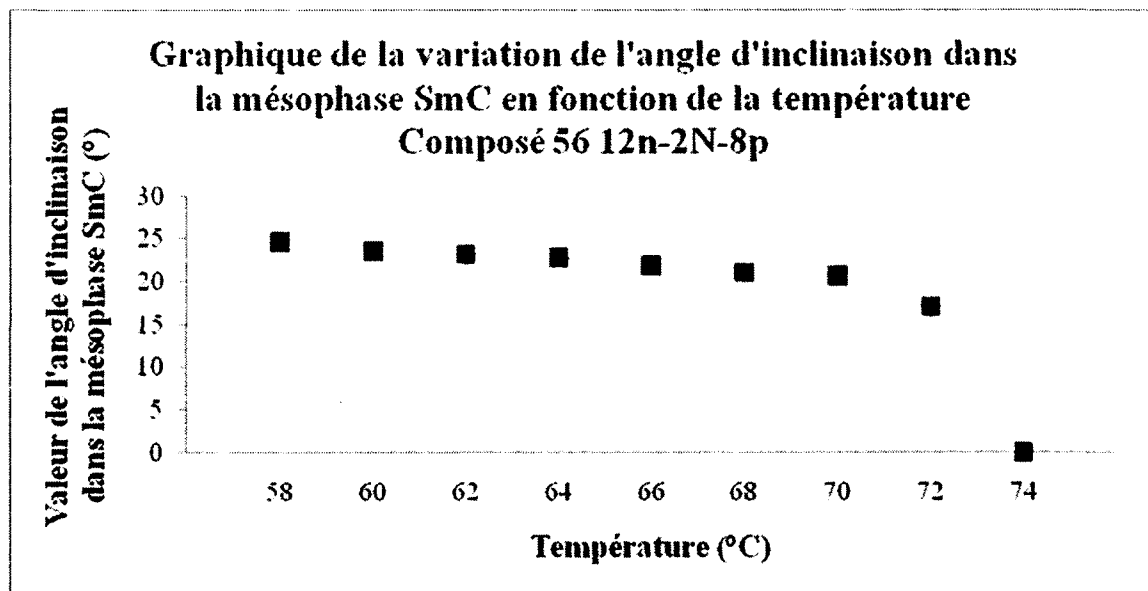


Figure 52. Graphiques de la distance interréticulaire en fonction de la température (en haut) et de l'angle d'inclinaison en fonction de la température (en bas) pour le composé **56 12n-2N-8p**.

Pour la Famille #3, les résultats de DRX sont présentés dans le Tableau 24. Les températures de transition de phase pour la transition SmC-SmA sont les mêmes pour les deux mésogènes, ce qui diffère des observations faites pour les Familles #1 et #2. La différence entre la distance interréticulaire des deux composés est de 1,4 Å, soit une différence plus petite que celles considérées dans les deux autres familles. De plus, les angles d'inclinaison au sein de ces mésogènes possèdent un large écart entre les deux valeurs.

Tableau 24. Résultats de DRX obtenus pour la Famille #3.

Entrée	Composés	Température de transition de phase SmC-SmA (°C)	Distance interréticulaire (Å)	Angle d'inclinaison θ (°)
1	60 12n-3A-8p	98	41,4	21,9
2	64 14n-3A-8p	98	42,8	12,2

Les Figures 53 et 54 présentent les graphiques du traitement de données de l'analyse en DRX obtenue pour la Famille #3, pour les composés **60 12n-3A-8p** et **64 14n-3A-8p**. Sur les graphiques de l'angle d'inclinaison en fonction de la température, il est possible de remarquer que l'angle diminue jusqu'à une valeur nulle qui correspond à la température de transition SmC-SmA qui est identique pour les deux mésogènes et en possédant des angles d'inclinaison différents.

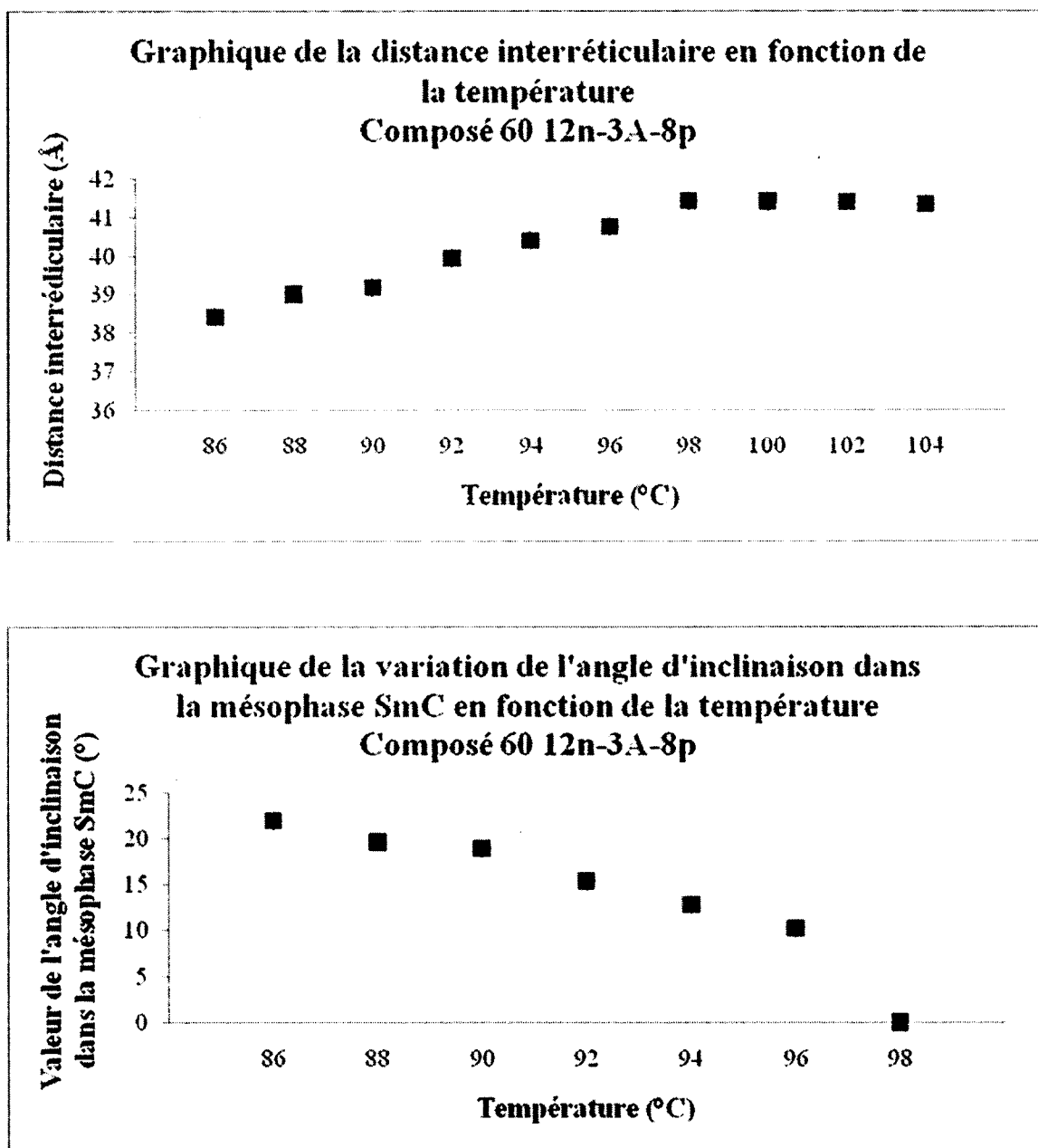


Figure 53. Graphiques de la distance interréticulaire en fonction de la température (en haut) et de l'angle d'inclinaison en fonction de la température (en bas) pour le composé **60 12n-3A-8p**.

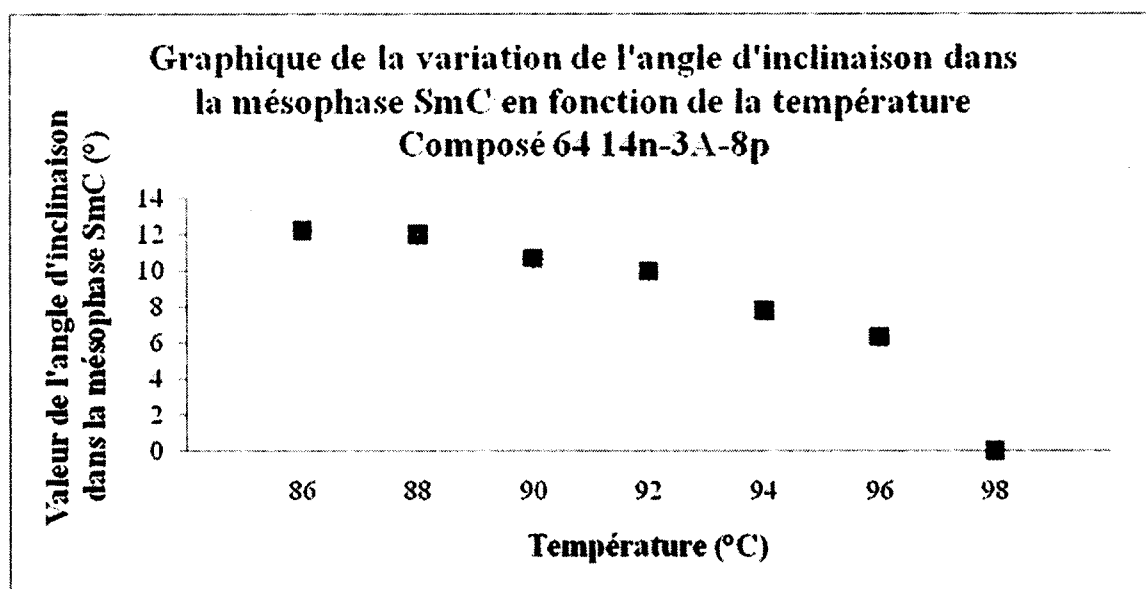
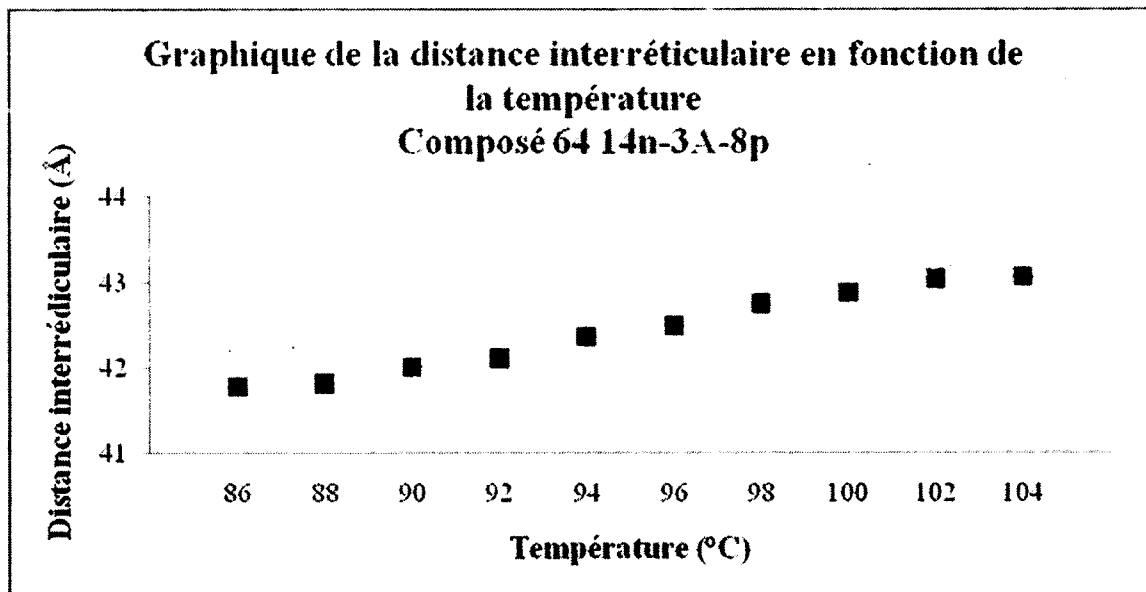


Figure 54. Graphiques de la distance interréticulaire en fonction de la température (en haut) et de l'angle d'inclinaison en fonction de la température (en bas) pour le composé 64 14n-3A-8p.

3.4 Analyse des résultats de caractérisation

Dans le cadre de cette étude, l'utilisation de trois méthodes de caractérisation a été utilisée afin d'étudier le polymorphisme liquide cristallin de plusieurs mésogènes. La section suivante vise à tirer des conclusions sur les résultats afin de trouver des corrélations ou des différences notables sur les composés mésomorphes.

Les analyses en DSC ont été exécutées en premier lieu. Nous nous attendions à ce que les températures de transition de phase augmentent en fonction du nombre d'atome de carbone se retrouvant sur les chaînes aliphatiques.²⁶ Si on se fie exclusivement aux résultats obtenus en DSC, cette affirmation est vraie seulement pour les Familles #2 et #3. En ce qui concerne la Famille #1 et #4, il est impossible de remarquer une tendance entre le nombre d'atomes de carbone sur la chaîne aliphatique des corps rigides et la température de transition de phase.

Une distinction qu'il est possible de faire avec l'analyse en DSC entre les familles, est que les mésogènes possédant des groupements amino ont des températures de transition de phase beaucoup plus hautes que les mésogènes contenant des groupements nitro. Cette distinction peut être expliquée par la formation possible de pont H que les hydrogènes de l'amine peuvent faire avec les oxygènes du groupement sulfinate d'ester, augmentant ainsi la stabilité thermique du composé en question. Ces ponts H peuvent se faire de façon intramoléculaire et de façon intermoléculaire dépendamment de la position du groupement amino sur la tête polaire. Une analyse de spectroscopie infrarouge (IR) pourrait éventuellement confirmer cette hypothèse.

En ce qui concerne les analyses en MOP, cette fois-ci il est possible de remarquer pour les Familles #2, #3 et #4 que les températures de transitions de phase augmentent en fonction du nombre d'atomes de carbone se retrouvant sur la chaîne aliphatique. Dans le cadre de cette analyse, seulement la Famille #1 ne suit pas cette tendance. La méthode étant mieux adaptée que la DSC pour percevoir la transition de phase SmC-SmA, il est possible de porter en graphique les températures de transition de phase en fonction de la température, comme dans la section 3.2.3. Les Figures 55 et 56 de la page suivante représentent ces graphiques, mais cette fois-ci ils tentent de comparer les températures de transition de phase pour les Familles #1 et #2 et pour les Famille #3 et #4. Les lignes pleines et pointillées sur les graphiques servent seulement à identifier les familles. Dans l'analyse de la Figure 55, il est possible de percevoir que la Famille #2, caractérisée par un groupement nitro en position 2 par rapport au sulfinate

d'ester, possède une stabilité thermique un peu plus élevée que dans le cas de la Famille #1. En ce qui concerne la Figure 56, c'est la Famille #3, où le mésogène possède un groupement amino en position 3, qui possède cette stabilité thermique. Il va s'en dire que la nature et la position du groupement nitro ou amino sur la tête polaire affectent grandement les propriétés thermiques des mésogènes. Fait étonnant, tout les mésogènes possédant des chaînes à 8 atomes de carbones de part et d'autre de la molécule (**8n-X (N ou A)-8p**), possède tous une valeur similaire pour la transition de phase SmC-SmA comme peut en témoigner le Tableau 25. Cette constatation s'applique seulement pour ces mésogènes, car pour toutes les autres paires de chaînes (**10n-X (N ou A)-8p**), (**12n-X (N ou A)-8p**), (**14n-X (N ou A)-8p**), (**8n-X (N ou A)-12p**), il est possible de remarquer des écarts de température pour la transition SmC-SmA de plus de 10 °C.

Tableau 25. Résultats de MOP obtenus pour les mésogènes (**8n-X (N ou A)-8p**).

#Famille	Composés	Température de transition de phase SmC-SmA (°C)
1	49 8n-3N-8p	56
2	50 8n-2N-8p	56
3	62 8n-3A-8p	60
4	66 8n-2A-8p	56

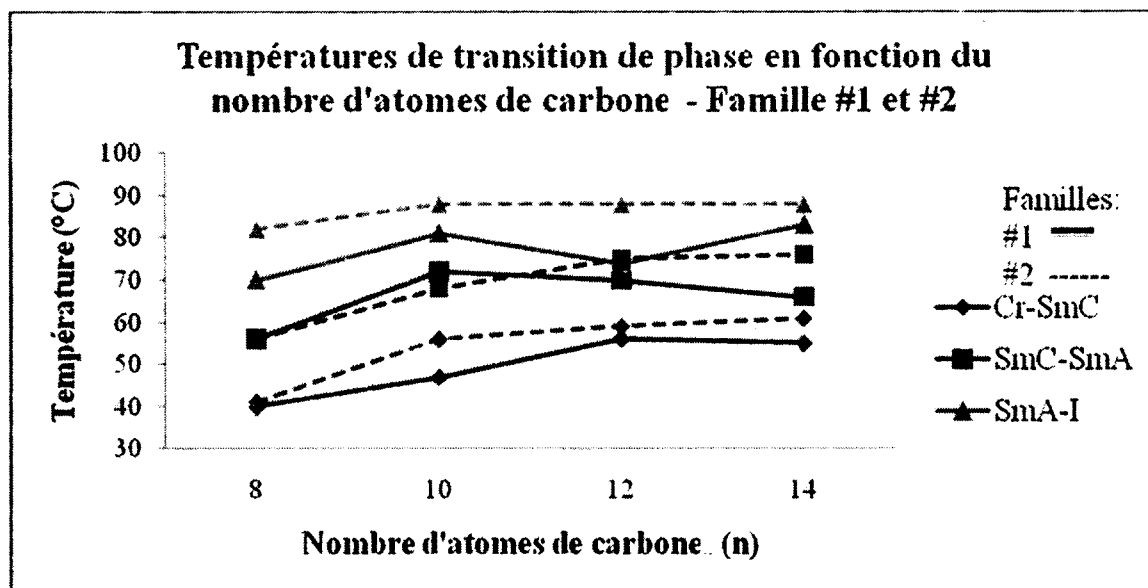


Figure 55. Graphique comparatif des températures de transition de phase en fonction du nombre d'atomes de carbone-Famille #1 et #2.

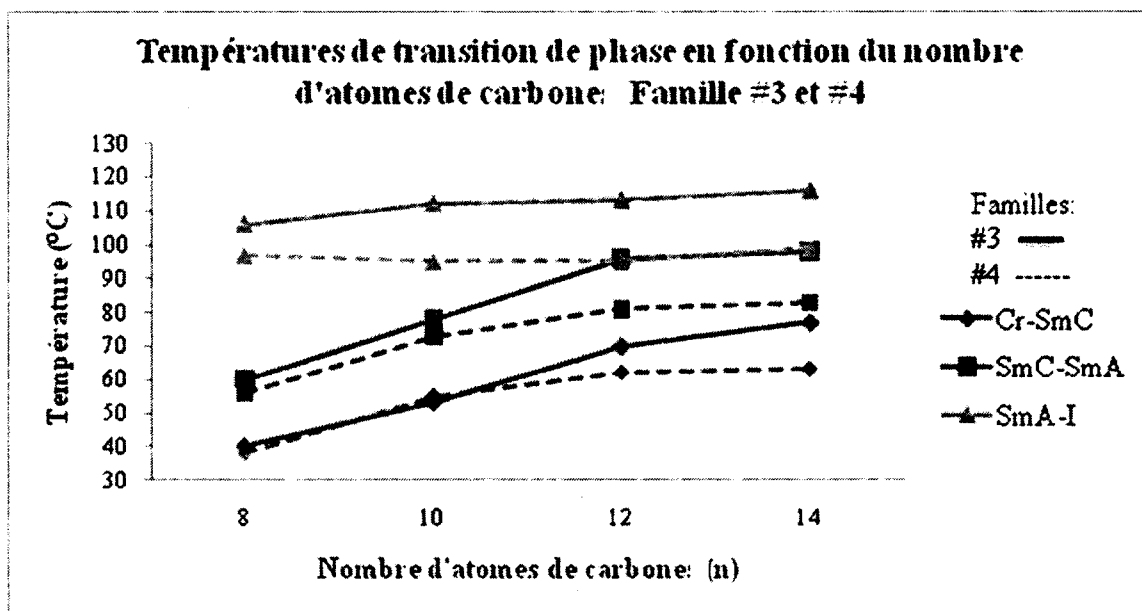


Figure 56. Graphique comparatif des températures de transition de phase en fonction du nombre d'atomes de carbone-Famille #3 et #4.

Un autre fait intéressant pouvant se révéler dans les analyses en MOP, est que la plage de température pour la phase SmC est généralement beaucoup plus importante pour les mésogènes contenant une chaîne aliphatique de 12 atomes carbones sur les corps rigides. Il est donc possible d'affirmer que cette longueur de chaîne favorise la stabilité de la SmC.

Par ailleurs, une autre affirmation intéressante pouvant être extraite de cette analyse repose sur les mésogènes ayant une chaîne aliphatique de 8 atomes carbones sur le corps rigide ($n=8$) et une chaîne aliphatique de 12 atomes carbones sur la tête polaire ($p=12$). Le Tableau 26 rapporte ces résultats obtenus. Pour ces composés, la plage de température pour la mésophase SmA est beaucoup plus importante que pour la mésophase SmC si on les compare au reste des membres de la famille. De plus, les températures de transition de phase SmC-SmA pour ces mésogènes sont généralement inférieures aux températures de transitions obtenues pour les composés dont la chaîne aliphatique de la tête polaire possède 8 atomes de carbones ($p=8$) et une chaîne aliphatique de 12 atomes de carbones ($n=12$) sur le corps rigide. Les propriétés thermiques idéales dans le cas de ces mésogènes pour une éventuelle application, sont que la température de la transition de phase SmC-SmA soit relativement basse et que la plage de la mésophase SmC soit la plus grande possible. Cependant, dans le cas de cette affirmation,

ces deux propriétés thermiques ne peuvent être satisfaites simultanément dans ce type de mésogène, on se retrouve donc un peu à l'antipode.

Tableau 26. Résultats de MOP obtenus pour les mésogènes **12n-8p** et **8n-12p**.

#Famille	Composés	Température de transition de phase SmC-SmA (°C)	Plage de température (°C)	
			SmC	SmA
1	51 12n-3N-8p	70	14	4
	53 8n-3N-12p	47	9	32
2	56 12n-2N-8p	75	16	13
	58 8n-2N-12p	48	10	40
3	60 12n-3A-8p	70	26	17
	65 8n-3A-12p	72	8	38
4	61 12n-2A-8p	81	19	14
	69 8n-2A-12p	64	31	31

En ce qui a trait aux résultats de DRX présentés dans cet ouvrage, il est possible de certifier que les résultats de températures obtenus pour la transition de phase SmC-SmA corréleront, à quelques degrés près, avec ceux obtenus dans l'analyse de MOP comme le démontre le Tableau 27.

Tableau 27. Résultats de la température de transition de phase SmC-SmA obtenus en MOP et en DRX.

#Famille	Composés	Température de transition de phase SmC-SmA (°C)	
		MOP	DRX
1	49 8n-3N-8p	56	58
	50 10n-3N-8p	72	72
2	55 10n-2N-8p	68	68
	56 12n-2N-8p	75	74
3	60 12n-3A-8p	96	98
	64 14n-3A-8p	98	98

3.5 Comparaison du polymorphisme liquide cristallin avec d'autres mésogènes

Pour conclure ce chapitre, cette section met l'emphasis sur les résultats concernant le polymorphisme liquide cristallin d'autres composés dans le but d'établir des voies de développement. Dans un premier temps, les résultats concernant le polymorphisme liquide cristallin des composés obtenus par les groupes de Walba¹¹(3), Schmitt¹²(4) et de Handschy¹³(5) seront présentés. Par la suite, le polymorphisme liquide cristallin de composés similaires à ceux présentés dans ce mémoire, issus du groupe de recherche Soldera, seront montrés. Certaines relations entre tous ces composés seront ainsi dévoilées.

3.5.1 Polymorphisme liquide cristallin des composés de Walba, Schmitt et de Handschy

Les cristaux liquides présentés dans l'introduction de ce travail issus des recherches de Walba¹¹3, Schmitt¹² 4 et de Handschy¹³ 5 ont été conçus pour présenter des propriétés en ONL. Néanmoins, l'étude du polymorphisme liquide cristallin de ces mésogènes reste importante avant de procéder à l'évaluation des propriétés en ONL. La différence majeure entre ces composés liquides cristallins et ceux présentés dans notre étude est la présence d'un groupement porteur d'un centre chiral, soit un atome de carbone chiral au lieu d'un groupement sulfinate d'ester racémique. Le Tableau 28 présente les résultats de la nature et de la température des transitions de phases obtenues pour ces composés. Pour le mésogène 3 tiré des travaux de Walba, leurs études montrent que les températures de transition de phase pour la transition Cr à SmC* est de 80 °C et de 94 °C pour la transition SmC* à SmA. En comparant avec nos résultats, nous remarquons que ces températures de transition de phase se rapprochent davantage des composés contenant un groupement amino sur la tête polaire avec de longueur de chaîne supérieure à 12 atomes de carbone (mésogènes 60, 64, 61, 68). La même observation peut être faite pour la comparaison des températures de transition de phase pour le cristal liquide 4 issu de l'étude réalisée par Schmitt. Leurs caractérisations révèlent que la transition Cr-SmC* se trouve à une température de 80 °C, comme celle de Walba, et de 132 °C pour la transition SmC*-SmA. Ce mésogène possède une plage de température dans la mésophase SmC* de 52 °C, domaine relativement important qui n'est pas observé pour les mésogènes de notre étude. Finalement, le groupe de Handschy a montré que pour le mésogène 5, il n'existe pas de mésophase SmA. La température de la transition de phase Cr-SmC* est de 73 °C, se rapprochant davantage de nos mésogènes possédant cette fois-ci un groupement nitro sur la tête polaire. La température de transition de phase pour la mésophase

SmC*-I est de 78 °C se qui indique un très faible écart de température, soit de 5 °C, pour la plage de la mésophase SmC*.

Tableau 28. Résultats de la nature et des températures de transition de phase (Mésogènes 3, 4 et 5).

Entrée	Composés	Transitions de phase	Température (°C)
1	3	Cr-SmC	80
		SmC-SmA	94
2	4	Cr-SmC	80
		SmC-SmA	132
3	5	Cr-SmC	73
		SmC-I	78

3.5.2 Polymorphisme liquide cristallin des composés du laboratoire Soldera

Depuis plusieurs années, le groupe Soldera élabore plusieurs structures moléculaires pouvant mener à la formation de la mésophase SmC et SmC* dans le but de comprendre la stabilité de cette mésophase. Cette section fera l'objet de comparaison entre quelques mésogènes qui proviennent d'anciens et de récents travaux de ce groupe de recherche. Tout d'abord, un ancien étudiant de maîtrise, Marc-André Beaudoin⁵⁵, a étudié le comportement de la SmC sur des mésogènes contenant un carbonyle à la place d'un groupement sulfinate d'ester, sans groupement nitro et amino. Par la suite, un étudiant travaillant présentement au sein du groupe, Étienne Levert, étudie également la stabilité thermique de cette mésophase, mais cette fois-ci avec des mésogènes comparables aux nôtres à la différence que ses mésogènes ne contiennent pas de groupements nitro ou amino. La figure 57 montre les mésogènes qui seront comparés dans cette section. La variation des mésogènes se retrouve dans longueur des chaînes de carbone de part et d'autre du corps rigide. Le groupe de composés étudiés par Marc-André Beaudoin, molécule 70 à 72 portera le nom de **MAB** suivi du numéro correspondant et de la même façon pour ceux d'Étienne Levert, molécule 73 à 75, avec le nom de **EL**.

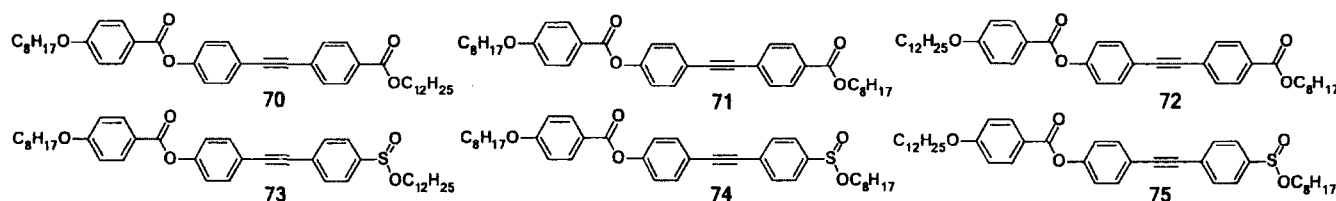


Figure 57. Mésogènes MAB (70 à 72) à gauche et mésogènes EL (73 à 75) à droite.

Les tableaux 29 et 30 suivants montrent les résultats obtenus par DSC et par MOP pour les composés **MAB-70**, **MAB-71**, **EL-73** et **EL-74**. La nature et les températures de transition de phase y sont présentées.

Tableau 29. Résultats de la nature et des températures de transition de phase pour les mésogènes **MAB-70** et **EL-73**.

Entrée	Composés	Transitions de phase	Température (°C)
1	MAB-70	Cr-SmA	58
		SmA-I	156
2	EL-73	Cr-SmA	45
		SmA-I	113

Tableau 30. Résultats de la nature et des températures de transition de phase pour les mésogènes **MAB-71** et **EL-74**.

Entrée	Composés	Transitions de phase	Température (°C)
1	MAB-71	Cr-Sm? ^a	45
		Sm?-SmA	64
		SmA-N	160
		N-I	168
2	EL-74	Cr-SmA	50
		SmA-I	120

a) Cette phase est une mésophase organisée, mais sa nature n'a pas été élucidée.

À partir des tableaux 28 et 29, il est intéressant de remarquer que les mésogènes **MAB-70**, **MAB-71**, **EL-73** et **EL-74** ne possèdent pas de mésophase de type SmC. En comparant ces résultats avec ceux décrits dans notre étude pour ces mêmes longueurs de chaînes, soit les mésogènes **53**, **58**, **65** et **69** pour $n=8$ et $p=12$ et les mésogènes **49**, **54**, **62** et **66** pour $n=8$ et $p=8$, il est intéressant de souligner que l'introduction d'un groupement amino ou nitro, peu importe son emplacement sur le centre porteur du groupement sulfinate d'ester, fait apparaître la mésophase de type SmC. Cette constatation amène une hypothèse qu'il reste toutefois à vérifier : l'introduction de ce groupement favorise et stabilise la formation de la phase SmC pour des chaînes contenant 8 atomes de carbone ($n=8$) sur le corps rigide ?

Le tableau 31 montre les résultats obtenus pour les mésogènes **MAB-72**, **EL-75** ainsi que pour les mésogènes de notre étude, soient les molécules **51 12-3N-8p**, **56 12-2N-8p**, **60 12-3A-8p** et **61 12-2A-8p**. La similitude de ces mésogènes réside dans le nombre d'atomes de carbone que contiennent les chaînes aliphatiques ($n=12$ et $p=8$).

Tableau 31. Résultats de la nature et des températures de transition de phase pour les mésogènes **MAB-72**, **EL-75**, **51 12-3N-8p**, **56 12-2N-8p**, **60 12-3A-8p** et **61 12-2A-8p**.

Entrée	Composés	Transition de phase	Température (°C)
1	MAB-72	Cr-SmC	80
		SmC-SmA	124
		SmA-I	153
2	EL-75	Cr-SmC	35
		SmC-SmA	80
		SmA-I	107
3	51 12-3N-8p	Cr-SmC	56
		SmC-SmA	70
		SmA-I	74
4	56 12-2N-8p	Cr-SmC	59
		SmC-SmA	75
		SmA-I	88
5	60 12-3A-8p	Cr-SmC	70
		SmC-SmA	96
		SmA-I	113
6	61 12-2A-8p	Cr-SmC	63
		SmC-SmA	83
		SmA-I	99

Le tableau 31 révèle que les trois différentes familles de mésogènes présente le même polymorphisme liquide cristallin, c'est-à-dire la même séquence de transitions de phase: $Cr \Leftrightarrow SmC \Leftrightarrow SmA \Leftrightarrow I$, contrairement aux mésogènes présentés précédemment (**MAB-70**, **MAB-71**, **EL-73** et **EL-74**). Ces mésogènes (**MAB-72**, **EL-75**) font émerger la mésophase de type SmC. Cette comparaison révèle toutefois des différences importantes au niveau des températures de transition de phase. Pour les

mésogènes de la famille **MAB**, où le mésogène possède un groupement carbonyle sur la tête polaire plutôt qu'un groupement sulfinat d'ester, les températures de transition de phase sont plus élevées que celles obtenues pour la famille **EL** et celles obtenues avec les composés de notre étude. En comparant les mésogènes de la famille **EL** et les mésogènes de notre étude, il est donc possible d'affirmer que l'introduction d'un groupement amino ou nitro augmente la température de transition de phase Cr-SmC. Finalement, il est important de revenir sur un commentaire stipulé dans la section 3.4 de ce chapitre. L'analyse qui y a été faite amenait à la conclusion que les mésogènes contenant une chaîne aliphatique de 12 atomes carbones sur les corps rigides ($n=12$) et une chaîne aliphatique de 8 atomes carbones sur la tête polaire ($p=8$), favorisaient la stabilité de la mésophase SmC. À la lumière de tous les résultats comparés dans la section 3.5.2, cette affirmation est toujours maintenue.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Dans le cadre de cette étude, le principal objectif était de synthétiser et de caractériser de nouveaux cristaux liquides ferroélectriques conçus pour l'optique non linéaire. Ces propriétés émergentes du matériau lorsque celui-ci se retrouve dans une mésophase SmC^* . De plus, ce projet vise à comprendre l'origine de la stabilisation de cette phase importante pour les applications technologiques.

Dans un premier temps, ce travail s'est concentré sur la théorie des cristaux liquides. Cette section permet d'appréhender la théorie afin de comprendre le projet dans son ensemble. Les cristaux liquides calamitiques thermotropes pourvus d'une mésophase SmC^* , ayant des propriétés intéressantes en optique non linéaire, sont au cœur même de cette section, permettant l'élaboration de la conception structurale de nouveaux mésogènes prévus à cet effet.

Dans un deuxième temps, la synthèse organique des mésogènes souhaités a été présentée. Dans le cadre de cette étude, quatre familles de cristaux liquides soit, vingt mésogènes ont été synthétisés par une nouvelle voie de synthèse racémique. Bien que plusieurs rendements soient bas et ne sont pas toujours reproductibles, car aucune optimisation a été réalisée lors de cette synthèse, les mésogènes ont été bel et bien obtenus et permettront ainsi de corréler les données expérimentales avec les résultats de simulations. De plus, quatre de ces mésogènes ont été séparés par chromatographie en phase supercritique sur colonne préparative chirale afin d'obtenir des composés énantio enrichis, caractéristique capitale dans le cadre des applications voulues.

En dernier lieu, une caractérisation physico-chimique a été réalisée sur chacun des mésogènes afin d'étudier leurs polymorphismes liquides cristallins. Cette étude réalisée à l'aide de trois appareils de caractérisation, soit la DSC, le MOP et la DRX, permet de comprendre ce polymorphisme, de déterminer les températures et la nature des transitions de phase ainsi que de mesurer les plages de température des mésophases. À la lumière de ces résultats, il semble que les meilleurs candidats soient les mésogènes contenant une chaîne aliphatique de 12 atomes de carbones sur le corps rigide et de 8 atomes de carbones sur la tête polaire ($12n\text{-X (N ou A)-8p}$). Ceux-ci possèdent des plages de température plus étendues dans la mésophase SmC^* . De plus, la nature et la position des groupements nitro et amino influence beaucoup les températures de transition de phase. Les mésogènes pourvus d'un

groupement amino possèdent des températures de transition beaucoup plus haute que les mésogènes contenant un groupement nitro.

Les perceptifs futurs de ce projet sont multiples. D'une part, la caractérisation par DRX doit être finalisée afin de répertorier la température de transition de phase SmC-SmA permettant ainsi de titrer de plus amples informations sur la stabilité thermique des mésogènes. De plus, la synthèse de la cible 2N5A composé **70**, devrait être investiguée afin de générer les mésogènes présentés dans Figure 58, contenant un groupement amino et nitro de part et d'autre de la tête polaire afin de confirmer le potentiel en ONL élaboré par simulation et publié par le groupe du Pr. Soldera.¹⁵

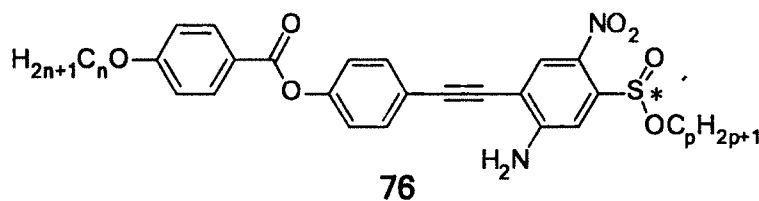


Figure 58. Mésogènes contenant la cible 2N5A potentiellement active en ONL.

Afin de faire ressortir toute la finalité du projet de recherche, des mesures de polarisation spontanée devront être effectuées sur les mésogènes dans l'objectif d'évaluer leurs propriétés ferroélectriques. De plus, des mesures expérimentales de la susceptibilité électrique d'ordre deux $\chi^{(2)}$ devront être également réalisées. Ces mesures permettront de trouver une corrélation possible entre $\langle \beta \rangle$ et la susceptibilité électrique d'ordre deux $\chi^{(2)}$. En d'autres mots, ces mesures permettront de trouver le lien entre le monde microscopique et le monde macroscopique et pourront éventuellement permettre la compréhension de l'émergence des propriétés au sein des matériaux fonctionnels, comme ceux des cristaux liquides.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Remarques générales

Certaines réactions (indiquées dans les protocoles ci-dessous) ont été effectuées sous atmosphère d'azote dans de la verrerie séchée à chaud sous pression réduite. La triéthylamine a été distillée avant son utilisation avec l'hydruure de calcium comme agent desséchant.

Les réactifs ont été obtenus auprès de fournisseurs commerciaux et ont été utilisés sans purification supplémentaire à l'exception du *N*-bromosuccinimide (NBS)⁵⁶ qui a été recristallisé dans l'eau chaude. Le tetrakis(triphenylphosphine) de palladium (0) et le sel de nitrate d'urée ont chacun été obtenus selon les procédures de la littérature.^{36,48}

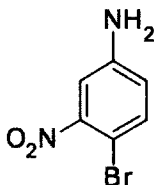
Les chromatographies sur couche mince ont été effectuées sur des plaques d'aluminium ou de verre recouvertes de gel de silice (250µm) 60 WF-254 (Silicycle). Les produits en chromatographie sur couche mince ont été révélés à la lampe UV, puis par trempage dans une solution de para-anisaldéhyde, suivi d'un chauffage. Les chromatographies éclair ont été effectuées sur gel de silice Silia-P Flash Gel (40-63 µm) de la compagnie Silicycle.

Les spectres de résonance magnétique nucléaire (¹H, ¹³C) ont été enregistrés avec un appareil Bruker AC-300. L'étalon interne est le chloroforme (7,26 ppm) ou le méthanol (3.31 ppm) pour la résonance des protons et le chloroforme (77,0 ppm) ou le méthanol (49,0 ppm) pour la résonance des carbones. Les spectres de masse ont été enregistrés au Centre régionale avec un spectromètre VG Micromass ZAB-2F ou un spectromètre MALDI-TOF HRMS à l'Université de Montréal. Les chromatogrammes en phase gazeuse couplés avec un spectromètre de masse ont été obtenus par dissolution d'un aliquot dans du chloroforme ou du dichlorométhane, avec un chromatographe en phase gazeuse Shimadzu GC-2010 possédant une colonne Agilent HP5-MS, d'un diamètre de 0.25 mm, d'une longueur de 30.0 m et d'une épaisseur de 0.25 µm. Les points de fusion ont été mesuré à partir d'un appareil Melted à l'aide de capillaire ouvert, les mesures n'ont pas été corrigées.

Modes opératoires

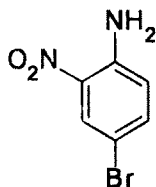
Sulfinate d'ester

3-Bromo-4-nitroaniline (8)



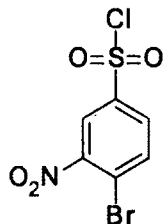
Le 4-bromoaniline (5.00 g, 28.9 mmol, 1.00 équiv.) et l'acide sulfurique (42.5 g, 434 mmol, 15.0 équiv.) ont été mélangés puis refroidis à 0°C. Le sel de nitrate d'urée (3.73 g, 30.3 mmol, 1.05 équiv.) a été ajouté par portion au milieu réactionnel de sorte que la température demeure entre 0 et 10°C. Le mélange réactionnel a été agité pendant 1 h à 0°C. Le mélange a été ensuite versé dans l'eau (250 mL) contenant de la glace et neutralisé avec du KOH 40% (p/v) jusqu'à pH 9 dans un bain de glace. Le précipité a été filtré sur Büchner et lavé avec 3 portions de 30 mL d'eau. Le précipité a été dissout dans du dichlorométhane, séché avec du sulfate de magnésium anhydre et évaporé sous pression réduite. Une poudre brune (4.71 g, 75%) a été obtenue. **Rf** 0.33 (30% Acétate d'éthyle / 70% Hexanes). **T_{fus}** 118–120 °C. **Litt.T_{fus}** 131°C.⁵⁷ Les points de fusions répertoriés dans la littérature sont différents de ceux observés. **RMN ¹H** (300 MHz, CD₃OD) δ (ppm) 7.34 (d, 1H, $J_1 = 8.7$ Hz), 7.06 (d, 1H, $J_1 = 2.6$ Hz), 6.73 (dd, 1H, $J_1 = 2.7$ Hz, $J_2 = 8.7$ Hz), 4.89 (s, 2H). **RMN ¹³C** (75.5 MHz, CD₃OD) δ (ppm) 152.9, 138.5, 122.6, 113.7, 109.7, 101.3. **SMBR** (m/z , intensité relative) 216 (MH⁺, 100), 172 (83), 91 (71). **SMHR** calculée pour C₆H₅BrN₂O₂: 215.9534, trouvée: 215.9531.

4-Bromo-2-nitroaniline (10)



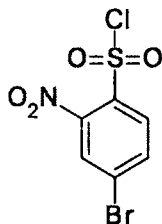
Le 2-nitroaniline (10.0 g, 72.4 mmol, 1.00 équiv.) et l'acétonitrile (60 mL) ont été mélangés puis refroidis à 0°C. Une solution de *N*-bromosuccinimide (15.5 g, 86.9 mmol, 1.30 équiv.) dans de l'acétonitrile (60 mL) a été ajoutée au mélange réactionnel. Le mélange réactionnel a été agité pendant 24 h de 0°C à température ambiante. Le mélange a été ensuite versé dans l'eau (300 mL) et extrait avec du dichlorométhane (3 × 150 mL). Les fractions organiques ont été combinées, séchées avec du sulfate de magnésium anhydre et évaporées sous pression réduite. Le produit brut a été mélangé dans une solution aqueuse saturée de carbonate de potassium pendant 2h à température ambiante. Le mélange a été extrait avec du dichlorométhane (3 × 150 mL). Les fractions organiques ont été combinées, séchées avec du sulfate de magnésium anhydre et évaporées sous pression réduite. Un solide orange (15.4 g, 99%) a été obtenu. **Rf** 0.22 (50% Éther diéthylique / 50% Hexanes). **T_{fus}** 110-112 °C. **Litt.T_{fus}** 110-112°C.⁵⁸ **RMN ¹H** (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 8.22 (d, 1H, *J*₁ = 2.3 Hz), 7.40 (dd, 1H, *J*₁ = 2.3 Hz, *J*₂ = 8.9 Hz), 6.73 (d, 1H, *J*₁ = 8.9 Hz), 6.17 (s, 2H). **RMN ¹³C** (75.5 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 143.6, 138.5, 128.3, 120.4, 110.1, 107.7. **SMBR** (*m/z*, intensité relative) 216 (MH⁺, 100), 170 (43), 91 (60). **SMHR** calculée pour C₆H₅BrN₂O₂: 215.9534, trouvée: 215.9537.

Chlorure de 4-Bromo-3-nitrobenzène-1-sulfonyl (11)



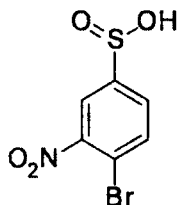
Le chlorure de thionyle (7.20 mL, 98.4 mmol, 4.25 équiv.) a été additionné sur une période de 30 minutes dans 75 mL d'eau à -5°C. Le mélange réactionnel a été agité pendant 24 h de -5°C à température ambiante. Le milieu a été refroidi à -10°C et le chlorure de cuivre (I) (0.05 g, 0.46 mmol, 2 mol%) a été ajouté. Le 3-Bromo-4-nitroaniline (**8**) (5.00 g, 23.1 mmol, 1.00 équiv.) et l'acide chlorhydrique (35%, 75.0 mL, 864 mmol, 37.4 équiv.) ont été mélangés à -10°C et laissés réagir pendant 45 min. Une solution de nitrite de sodium (1,76 g, 25.4 mmol, 1.10 équiv.) dans l'eau (75 mL) a été ajoutée au mélange réactionnel pendant 5 min et le milieu a été agité pendant 45 min. Le sel de diazonium froid ainsi formé a été transféré par canule dans la solution contenant le chlorure de thionyle, l'eau et le chlorure de cuivre sur une période de 25 minutes. Le milieu réactionnel a été agité pendant 1 h à -10°C puis 2 h à température ambiante. Le précipité formé a été filtré sur Büchner et lavé avec de l'eau (3 × 25 mL). Un solide brun (2.35 g, 37%) a été obtenu. **R_f** 0.32 (30% Dichlorométhane / 70% Hexanes). **T_{fus}** 48-51 °C. **Litt.T_{fus}** 56-57°C.⁵⁹ Les points de fusions répertoriés dans la littérature sont différents de ceux observés. **RMN ¹H** (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 8.48 (d, 1H, *J_I* = 4.7 Hz), 8.06 (d, 2H, *J_I* = 3.4 Hz). **¹³C** (75.5 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 149.9, 143.8, 137.1, 130.5, 124.2, 122.8. **SMBR** (*m/z*, intensité relative) 301 (MH⁺, 30), 264 (75), 154 (15), 110 (5), 74 (100). **SMHR** calculée pour C₆H₃BrClNO₄S: 298.8655, trouvée: 298.8658.

Chlorure de 4-Bromo-2-nitrobenzène-1-sulfonyl (12)



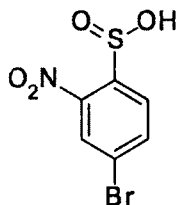
Le chlorure de thionyle (7.20 mL, 98.4 mmol, 4.25 équiv.) a été additionné sur une période de 30 min dans 75 mL d'eau à -5°C. Le mélange réactionnel a été agité pendant 24 h de -5°C à température ambiante. Le milieu a été refroidi à -10°C et le chlorure de cuivre (I) (0.05 g, 0.46 mmol, 2 mol%) a été ajouté. Le 3-bromo-2-nitroaniline (**10**) (5.00 g, 23.1 mmol, 1.00 équiv.) et l'acide chlorhydrique (35%, 75.0 mL, 864 mmol, 37.4 équiv.) ont été mélangés à -10°C et laissés réagir pendant 45 min. Une solution de nitrite de sodium (1,76 g, 25.4 mmol, 1.10 équiv.) dans l'eau (75 mL) a été ajoutée au mélange réactionnel pendant 5 min et le milieu a été agité pendant 45 min. Le sel de diazonium froid ainsi formé a été transféré par canule dans la solution contenant le chlorure de thionyle, l'eau et le chlorure de cuivre sur une période de 25 min. Le milieu réactionnel a été agité pendant 1 heure à -10°C puis 2 heures à température ambiante. Le précipité formé a été filtré sur Büchner et lavé avec de l'eau (3 × 25 mL). Un solide jaune (5.03 g, 73%) a été obtenu. **Rf** 0.48 (30% Dichlorométhane / 70% Hexanes). **T_{fus}** 88-90 °C. **Litt.T_{fus}** 100-102°C.⁶⁰ Les points de fusions répertoriés dans la littérature sont différents de ceux observés. **RMN ¹H** (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 8.10 (d, 1H, J_I = 8.4 Hz), 7.99 (d, 2H, J_I = 1.8 Hz). **RMN ¹³C** (75.5 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 136.3, 136.1, 134.6, 131.5, 128.4, 109.9. **SMBR** (m/z , intensité relative) 301 (MH⁺, 20), 264 (65), 191 (12), 155 (10), 110 (10), 74 (100). **SMHR** calculée pour C₆H₃BrClNO₄S: 298.8655, trouvée: 298.8658.

Acide de 4-Bromo-3-nitrobenzène-1-sulfinique (13)



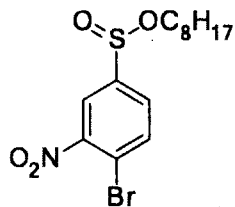
Le chlorure de 4-Bromo-3-nitrobenzène-1-sulfonyle (**11**) (4.59 g, 15.3 mmol, 1.00 équiv.) a été dissout dans l'acétate d'éthyle (70 mL) puis refroidi à -78 °C. Une solution de *p*-thiocrésol (4.20 g, 33.7 mmol, 2.20 équiv.) et de triéthylamine (4.90 mL, 35.2 mmol, 2.30 équiv.) dans l'acétate d'éthyle (40 mL) a été additionnée au milieu réactionnel sur une période de 15 min. Le mélange réactionnel a été agité pendant 2 h à -78 °C. Le mélange a été ensuite versé dans l'eau (200 mL) et de l'acétate d'éthyle a été ajouté, les phases ont été séparées. La phase aqueuse a été lavée avec de l'éther diéthylique (1 × 100 mL). La phase aqueuse a été acidifiée avec de l'acide chlorhydrique concentré (5 mL) et extraite avec de l'acétate d'éthyle (3 × 150 mL). La phase aqueuse a été saturée avec une solution de saumure et extraite avec de l'acétate d'éthyle (1 × 50 mL). Les fractions organiques ont été combinées, séchées avec du sulfate de magnésium anhydre et évaporées sous pression réduite. Le produit brut, un solide beige (3.24 g, 80%), a été directement utilisé pour la prochaine étape. RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 9.40 (s, 1H), 8.15 (d, 1H, *J*_I = 1.9 Hz), 7.94 (d, 1H, *J*_I = 8.3 Hz), 7.74 (dd, 1H, *J*_I = 8.3 Hz, *J*_I = 2.0 Hz).

Acide de 4-bromo-2-nitrobenzène-1-sulfinique (14)



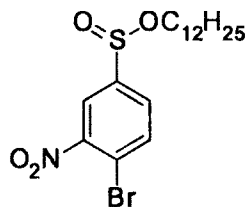
Le chlorure de 4-bromo-2-nitrobenzène-1-sulfonyle (**12**) (4.93 g, 16.4 mmol, 1.00 équiv.) a été dissout dans l'acétate d'éthyle (70 mL) puis refroidi à -78 °C. Une solution de *p*-thiocrésol (4.48 g, 36.1 mmol, 2.20 équiv.) et de triéthylamine (5.26 mL, 37.8 mmol, 2.30 équiv.) dans l'acétate d'éthyle (40 mL) a été additionnée au milieu réactionnel sur une période de 15 min. Le mélange réactionnel a été agité pendant 2 h à -78 °C. Le mélange a été ensuite versé dans l'eau (200 mL) et de l'acétate d'éthyle a été ajouté, les phases ont été séparées. La phase aqueuse a été lavée avec de l'éther diéthylique (1 × 100 mL). La phase aqueuse a été acidifiée avec de l'acide chlorhydrique concentré (5 mL) et extraite avec de l'acétate d'éthyle (3 × 150 mL). La phase aqueuse a été saturée avec une solution de saumure et extraite avec de l'acétate d'éthyle (1 × 50 mL). Les fractions organiques ont été combinées, séchées avec du sulfate de magnésium anhydre et évaporées sous pression réduite. Le produit brut, un solide jaune (3.23 g, 75%), a été directement utilisé pour la prochaine étape. RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 8.41 (d, 1H, *J*_H = 1.9 Hz), 8.17 (d, 1H, *J*_H = 8.4 Hz), 8.05 (dd, 1H, *J*_H = 8.4 Hz, *J*_H = 1.8 Hz), 6.89 (s, 1H).

Octyle de 4-bromo-3-nitrobenzènesulfinate (15)



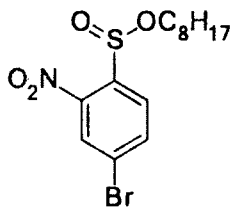
L'acide de 4-bromo-3-nitrobenzène-1-sulfonique brut (**13**) (3.24 g, 12.2 mmol, 1.00 équiv.), l'octanol (2.90 mL, 18.3 mmol, 1.50 équiv.) et le 4-(diméthylamino)pyridine (0.15 g, 1.22 mmol, 0.01 équiv.) ont été dissout dans du dichlorométhane (75 mL) puis refroidis à 0°C. Une solution de N,N'-dicyclohexylcarbodiimide (2.77 g, 13.4 mmol, 1.10 équiv.) dans du dichlorométhane (75 mL) a été additionnée goutte à goutte. Le milieu réactionnel a été agité pendant 18 h de 0°C à température ambiante. Le milieu réactionnel a été filtré sur Büchner et le filtrat a été lavé avec une solution de bicarbonate de sodium 1% (200 mL) suivi d'une solution d'acide chlorhydrique 0.5 N (200 mL). La phase organique a été séchée avec du sulfate de magnésium anhydre et évaporée sous pression réduite. Le produit brut obtenu a été purifié par chromatographie éclair sur colonne de gel de silice en éluant un mélange d'éther diéthylique et d'hexanes (10:90). Un liquide jaune (2.05 g, 46%) a été obtenu. **Rf** 0.30 (20% Éther diéthylique / 80% Hexanes). **RMN ¹H** (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 8.14 (s, 1H), 7.93 (d, 1H, *J*₁ = 8.3 Hz), 7.75 (dd, 1H, *J*₁ = 8.3 Hz, *J*₂ = 1.9 Hz), 4.10 (dt, 1H, *J*₁ = 9.8 Hz, *J*₂ = 6.7 Hz), 3.67 (dt, 1H, *J*₁ = 9.7 Hz, *J*₂ = 6.6 Hz), 1.66 (dd, 2H, *J*₁ = 6.6 Hz), 1.37-1.18 (m, 10H), 0.86 (t, 3H, *J*₁ = 6.5 Hz). **RMN ¹³C** (75.5 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 149.9, 146.3, 135.3, 129.6, 122.8, 118.6, 66.2, 31.6, 29.6, 28.9, 25.5, 22.5, 14.0. **SMBR** (*m/z*, intensité relative) 379 (MH⁺, 5), 265 (20), 249 (50), 202 (30), 156 (20), 123 (45), 113 (100), 95 (50), 74 (100). **SMHR** calculée pour C₁₄H₂₀BrNO₄S: 377.0296, trouvée: 377.0293.

Dodecyle de 4-Bromo-3-nitrobenzènesulfinate (16)



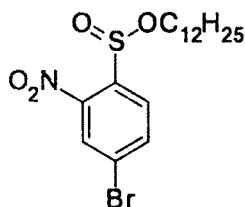
L'acide de 4-Bromo-3-nitrobenzène-1-sulfonique brut (**13**) (1.63 g, 6.12 mmol, 1.00 équiv.), le dodecanol (2.05 mL, 9.18 mmol, 1.50 équiv.) et le 4-(diméthylamino)pyridine (0.07 g, 0.61 mmol, 0.01 équiv.) ont été dissout dans du dichlorométhane (25 mL) puis refroidis à 0°C. Une solution de N,N'-dicyclohexylcarbodiimide (1.39 g, 6.73 mmol, 1.10 équiv.) dans du dichlorométhane (25 mL) à été additionnée goutte à goutte. Le milieu réactionnel a été agité 18 h de 0°C à température ambiante. Le milieu réactionnel a été filtré sur Büchner et le filtrat a été lavé avec une solution de bicarbonate de sodium 1% (100 mL) suivi d'une solution d'acide chlorhydrique 0.5N (100 mL). La phase organique a été séchée avec du sulfate de magnésium anhydre et évaporée sous pression réduite. Le produit brut obtenu a été purifié par chromatographie éclair sur colonne de gel de silice en éluant un mélange d'éther diéthylique et d'hexanes (10 :90). Un solide jaune (1.46 g, 55%) a été obtenu. **R_f** 0.36 (20% Éther diéthylique / 80% Hexanes). **T_{fus}** 52-53 °C. **RMN ¹H** (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 8.14 (d, 1H, *J*₁ = 2.1 Hz), 7.93 (d, 1H, *J*₁ = 8.3 Hz), 7.74 (dd, 1H, *J*₁ = 8.3 Hz, *J*₂ = 1.9 Hz), 4.09 (dt, 1H, *J*₁ = 9.8 Hz, *J*₂ = 6.7 Hz), 3.67 (dt, 1H, *J*₁ = 9.8 Hz, *J*₂ = 6.6 Hz), 1.72-1.55 (m, 2H), 1.36-1.13 (m, 18H), 0.86 (t, 3H, *J*₁ = 6.7 Hz). **RMN ¹³C** (75.5 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 150.1, 146.3, 135.9, 129.4, 122.6, 118.5, 66.3, 31.8, 29.0, 25.6, 22.6, 14.1. **SMBR** (*m/z*, intensité relative) 433 (MH⁺, 4), 266 (75), 249 (100), 203 (95), 169 (55), 156 (30), 127 (28), 113 (43), 99 (45), 85 (48), 74 (60). **SMHR** calculée pour C₁₈H₂₈BrNO₄S: 433.0922, trouvée: 433.0937.

Octyle de 4-Bromo-2-nitrobenzènesulfinate (17)



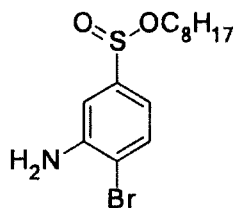
L'acide de 4-bromo-2-nitrobenzène-1-sulfonique brut (**14**) (3.23 g, 12.2 mmol, 1.00 équiv.), l'octanol (2.90 mL, 18.3 mmol, 1.50 équiv.) et le 4-(diméthylamino)pyridine (0.15 g, 1.22 mmol, 0.10 équiv.) ont été dissout dans du dichlorométhane (75 mL) puis refroidis à 0°C. Une solution de N,N'-dicyclohexylcarbodiimide (2.76 g, 13.4 mmol, 1.10 équiv.) dans du dichlorométhane (75 mL) à été additionnée goutte à goutte. Le milieu réactionnel a été agité pendant 18 h de 0°C à température ambiante. Le milieu réactionnel a été filtré sur Büchner et le filtrat a été lavé avec une solution de bicarbonate de sodium 1% (200 mL) suivi d'une solution d'acide chlorhydrique 0.5 N (200 mL). La phase organique a été séchée avec du sulfate de magnésium anhydre et évaporée sous pression réduite. Le produit brut obtenu a été purifié par chromatographie éclair sur colonne de gel de silice en éluant avec un mélange d'éther diéthylique et d'hexanes (10:90). Un solide jaune (3.47 g, 75%) a été obtenu. **R_f** 0.36 (20% Éther diéthylique / 80% Hexanes). **T_{fus}** 27-28 °C. **RMN ¹H** (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 8.34 (s, 1H), 8.11 (d, 1H, *J_I* = 8.3 Hz), 8.00 (dd, 1H, *J_I* = 8.6 Hz, *J₂* = 1.9 Hz), 4.11 (dt, 1H, *J_I* = 9.7 Hz, *J₂* = 6.7 Hz), 3.98-3.89 (m, 1H), 1.67-1.56 (m, 2H), 1.32-1.15 (m, 10H), 0.84 (t, 3H, *J_I* = 6.7 Hz). **RMN ¹³C** (75.5 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 146.1, 140.7, 137.5, 128.0, 127.9, 126.7, 69.7, 31.7, 29.7, 28.9, 25.4, 22.5, 14.0. **SMBR** (*m/z*, intensité relative) 379 (MH⁺, 5), 249 (30), 233 (3), 187 (10), 156 (30), 129 (10), 113 (55), 95 (35), 74 (100). **SMHR** calculée pour C₁₄H₂₀BrNO₄S: 377.0296, trouvée: 377.0301.

Dodecyle de 4-Bromo-2-nitrobenzènesulfinate (18)



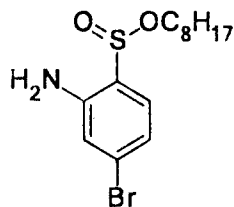
L'acide de 4-Bromo-2-nitrobenzène-1-sulfonique brut (**14**) (2.36 g, 8.88 mmol, 1.00 équiv.), le dodecanol (3.00 mL, 13.3 mmol, 1.50 équiv.) et le 4-(diméthylamino)pyridine (0.11 g, 0.88 mmol, 0.10 équiv.) ont été dissout dans du dichlorométhane (40 mL) puis refroidis à 0°C. Une solution de N,N'-dicyclohexylcarbodiimide (2.01 g, 9.76 mmol, 1.10 équiv.) dans du dichlorométhane (40 mL) a été additionnée goutte à goutte. Le milieu réactionnel a été agité 18 h de 0°C à température ambiante. Le milieu réactionnel a été filtré sur Büchner et le filtrat a été lavé avec une solution de bicarbonate de sodium 1% (150 mL) suivi d'une solution d'acide chlorhydrique 0.5N (150 mL). La phase organique a été séchée avec du sulfate de magnésium anhydre et évaporée sous pression réduite. Le produit brut obtenu a été purifié par chromatographie éclair sur colonne de gel de silice en éluant un mélange d'éther diéthylique et d'hexanes (10 :90). Un solide jaune (1.72 g, 45%) a été obtenu. **Rf** 0.42 (20% Éther diéthylique / 80% Hexanes). **T_{fus}** 46-48 °C. **RMN ¹H** (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 8.33 (d, 1H, $J_1 = 1.8$ Hz), 8.11 (d, 1H, $J_1 = 8.3$ Hz), 7.99 (dd, 1H, $J_1 = 8.3$ Hz, $J_2 = 1.9$ Hz), 4.11 (dt, 1H, $J_1 = 9.7$ Hz, $J_2 = 6.7$ Hz), 3.93 (dt, 1H, $J_1 = 9.7$ Hz, $J_2 = 6.6$ Hz), 1.68-1.51 (m, 2H), 1.32-1.15 (m, 18H), 0.84 (t, 3H, $J_1 = 6.7$ Hz). **RMN ¹³C** (75.5 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 146.1, 140.7, 137.5, 128.0, 127.9, 126.7, 69.7, 31.8, 29.7, 25.4, 22.6, 14.0. **SMBR** (m/z , intensité relative) 433 (MH⁺, 4), 267 (25), 250 (100), 203 (12), 185 (25), 169 (100), 156 (60), 127 (35), 113 (80), 95 (75), 85 (95). **SMHR** calculée pour C₁₈H₂₈BrNO₄S: 433.0922, trouvée: 433.0928.

Octyle 3-amino-4-bromobenzenesulfinate (**19**)



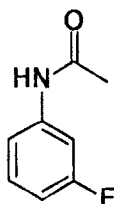
L'octyle de 4-bromo-3-nitrobenzènesulfinate (**15**) (0.50g, 1.32 mmol, 1.00 équiv.) a été dissout dans l'éthanol (15 mL) et l'acide acétique (0.5 mL) et le mélange réactionnel a été porté à reflux. La poudre de fer (0) (0.54g, 9.64 mmol, 7.30 équiv.) et le trichlorure de fer hydraté (70.0 mg, 0.26 mmol, 0.20 équiv.) sont ajoutés au milieu. Le mélange réactionnel a été agité 3 h à 72 °C. Le mélange a été ensuite filtré sur Célite® et de l'eau (50 mL) a été ajoutée au filtrat. La phase aqueuse a été extraite avec de l'éther diéthylique (3 × 75 mL). Les fractions organiques ont été combinées, séchées avec du sulfate de magnésium anhydre et évaporées sous pression réduite. Le produit brut obtenu a été purifié par chromatographie éclair sur colonne de gel de silice en éluant avec un gradient d'éther diéthylique et d'hexanes (10:90) et (50:50). Un solide blanc (247 mg, 54%) a été obtenu. T_{fus} 41-44 °C. **Rf** 0.26 (30% Éther diéthylique / 70% Hexanes). **RMN 1H** (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 7.50 (d, 1H, $J_1 = 8.2$ Hz), 7.12 (s, 1H), 6.82 (d, 1H, $J_1 = 8.2$ Hz), 4.47 (s, 2H), 3.98 (dt, 1H, $J_1 = 6.6$ Hz, $J_2 = 9.7$ Hz), 3.57 (dt, 1H, $J_1 = 6.6$ Hz, $J_2 = 9.7$ Hz), 1.62-1.51 (m, 2H), 1.35-1.11 (m, 10H), 0.84 (t, 3H, $J_1 = 6.6$ Hz). **RMN ^{13}C** (75.5 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 144.8, 133.1, 132.9, 117.9, 115.4, 111.4, 64.7, 31.7, 29.6, 29.1, 25.6, 22.6, 14.1. **SMBR** (m/z , intensité relative) 349 (MH^+ , 30), 237 (100), 220 (30), 173 (10), 90 (20). **SMHR** calculée pour $C_{14}H_{22}BrNO_2S$: 347.0555, trouvée: 347.0556.

Octyle 2-amino-4-bromobenzenesulfinate (**20**)



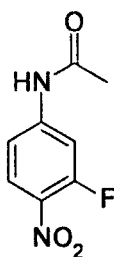
L'octyle de 4-bromo-2-nitrobenzènesulfinate (**16**) (0.50g, 1.32 mmol, 1.00 équiv.) a été dissout dans l'éthanol (15 mL) et l'acide acétique (0.5 mL) et le mélange réactionnel a été porté à reflux. La poudre de fer (0) (0.54g, 9.64 mmol, 7.30 équiv.) et le trichlorure de fer hydraté (70.0 mg, 0.26 mmol, 0.20 équiv.) sont ajoutés au milieu. Le mélange réactionnel a été agité 3 h à 72 °C. Le mélange a été ensuite filtré sur Célite® et de l'eau (50 mL) a été ajouté au filtrat. La phase aqueuse a été extraite avec de l'éther diéthylique (3 × 75 mL). Les fractions organiques ont été combinées, séchées avec du sulfate de magnésium anhydre et évaporées sous pression réduite. Le produit brut obtenu a été purifié par chromatographie éclair sur colonne de gel de silice en éluant avec un gradient d'éther diéthylique et d'hexanes (10:90) et (50:50). Un solide blanc (268 mg, 58%) a été obtenu. T_{fus} 41-44 °C. **Rf** 0.33 (30% Éther diéthylique / 70% Hexanes). **RMN ^1H** (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7.19 (d, 1H, $J_1 = 8.3$ Hz), 6.94-6.75 (m, 2H), 5.05 (s, 2H), 4.06 (dt, 1H, $J_1 = 6.6$ Hz, $J_2 = 9.7$ Hz), 3.69 (dt, 1H, $J_1 = 6.5$ Hz, $J_2 = 9.6$ Hz), 1.70-1.50 (m, 2H), 1.37-1.09 (m, 10H), 0.84 (t, 3H, $J_1 = 6.7$ Hz). **RMN ^{13}C** (75.5 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 147.6, 128.7, 127.5, 122.7, 120.3, 119.6, 65.4, 31.7, 29.6, 29.1, 25.6, 22.6, 14.1. **SMBR** (m/z , intensité relative) 349 (MH^+ , 42), 235 (10), 218 (100), 171 (90), 91 (10). **SMHR** calculée pour $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{BrNO}_2\text{S}$: 347.0555, trouvée: 347.0552.

N-(3-fluorophenyl)acetamide (**22**)



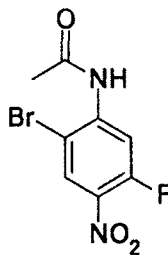
La 3-fluoroaniline (11.6 g, 104 mmol, 1.00 équiv.) et du 4-(diméthylamino) pyridine (6.35 g, 52.1 mmol, 0.50 équiv.) ont été dissout dans l'anhydride acétique (98.2 mL, 104 mol, 1.00 équiv.) à 0°C. Le mélange réactionnel a été agité pendant 20 min à 0°C. Le mélange a été ensuite versé dans l'eau (250 mL) et neutralisé avec du KOH 40% (p/v) jusqu'à pH 9 dans un bain de glace. Le précipité a été filtré sur Büchner et lavé avec 3 portions de 50 mL d'eau. Le produit brut obtenu a été purifié sur courte colonne de silice dans un verre frité (hauteur 6.30 cm, diamètre 13.5 cm) en éluant avec un gradient un mélange d'acétate d'éthyle et d'hexanes (10:90) et (50:50). Un solide blanc pur (11.3g, 71%) a été obtenu. **Rf** 0.21 (40% Acétate d'éthyle / 60% Hexanes). **T_{fus}** 77–79 °C. **Litt.T_{fus}** 89-90°C.⁶¹ **RMN ¹H** (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 8.30 (s, 1H), 7.47 (d, 1H, $J_1 = 10.9$ Hz), 7.19 (dt, 2H, $J_1 = 8.4$ Hz, $J_2 = 13.8$ Hz), 6.78 (t, 1H, $J_1 = 8.8$ Hz), 2.16 (s, 3H). **RMN ¹³C** (75.5 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 169.2, 162.9 (d, 1C, $J_{C-F} = 96$ Hz), 139.6, 130.1, 115.2, 111.1, 107.62, 24.4. **SMBR** (m/z , intensité relative) 153 (MH⁺, 32), 111 (100). **SMHR** calculée pour C₈H₈NOF: 153.0590, trouvée: 153.0594.

N-(3-fluoro-4-nitrophenyl)acetamide (24)



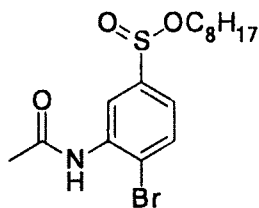
Le N-(3-fluorophenyl)acetamide (**22**) (0.50 g, 3.27 mmol, 1.00 équiv.) et l'acide sulfurique (2.61 mL, 49.1 mmol, 15.0 équiv.) ont été mélangés puis refroidis à 0°C. Le sel de nitrate d'urée (0.43 g, 3.44 mmol, 1.05 équiv.) a été ajouté par portion au milieu réactionnel de sorte que la température demeure entre 0 et 10°C. Le mélange réactionnel a été agité pendant 24 h de 0°C à température ambiante. Le mélange a été ensuite versé dans l'eau (250 mL) contenant de la glace. Le précipité a été filtré sur Büchner et lavé avec 3 portions de 30 mL d'eau. Le précipité a été dissout dans du méthanol et évaporé sous pression réduite. Une poudre jaune/grise pure (222 mg, 35%) a été obtenu. **Rf** 0.44 (50% d'acétate d'éthyle / 50% Hexanes). **T_{fus}** 169–172 °C. **Litt.T_{fus}** 173-174°C.⁶² **RMN ¹H** (300 MHz, CD₃OD) δ (ppm) 8.00 (t, 1H, $J_1 = 8.8$ Hz), 7.76 (dd, 1H, $J_1 = 1.8$ Hz, $J_2 = 14.1$ Hz), 7.28 (d, 1H, $J_1 = 8.9$ Hz), 4.90 (s, 1H), 2.14 (s, 3H). **RMN ¹³C** (75.5 MHz, CD₃OD) δ (ppm) 174.6, 160.2 (d, 1C, $J_{C-F} = 93$ Hz), 149.6, 117.9, 111.3, 26.6. **SMBR** (m/z , intensité relative) 198 (MH⁺, 45), 156 (100), 110 (25), 83 (28). **SMHR** calculée pour C₈H₇FN₂O₃: 198.0441, trouvée: 198.0442.

N-(6-Bromo-3-fluoro-4-nitrophenyl)acetamide (25)



Le N-(3-fluoro-4-nitrophenyl)acetamide (**24**) (0.21 g, 1.07 mmol, 1.00 équiv.), le trifluoroacétique (0.53 mL, 3.84 mmol, 3.60 équiv.) et l'acide sulfurique (0.21 mL, 4.01 mmol, 3.75 équiv.) ont été mélangés à température ambiante. Le N-Bromosuccinimide (0.29 g, 1.60 mmol, 1.50 équiv.) a été additionné par portion sur une période de 2 h. Le mélange a été agité pendant 18 h. Le mélange a été ensuite versé dans l'eau (50 mL) et extrait avec du dichlorométhane (3 × 50 mL). Les fractions organiques ont été combinées, séchées avec du sulfate de magnésium anhydre et évaporées sous pression réduite. Le produit brut obtenu a été purifié par chromatographie éclair sur colonne de gel de silice en éluant avec un gradient d'éther diéthylique et d'hexanes (10:90) et (100:0). Une poudre jaune (191 mg, 65%) a été obtenue. **Rf** 0.20 (70% d'éther diéthylique / 30% Hexanes). **T_{fus}** 118-122°C. **RMN ¹H** (300 MHz, CD₃OD) δ (ppm) 8.54 (d, 1H, *J_I* = 11.0 Hz), 8.31 (d, 1H, *J_I* = 7.6), 7.90 (s, 1H), 2.30 (s, 3H). **RMN ¹³C** (75.5 MHz, CD₃OD) δ (ppm) 168.6, 155.6 (d, 1C, *J_{C-F}* = 105 Hz), 141.8, 129.3, 109.6, 105.8, 24.9. **SMBR** (*m/z*, intensité relative) 278 (MH⁺, 20), 234 (100), 197 (50), 151 (10), 108 (80), 81 (75). **SMHR** calculée pour C₈H₆BrFN₂O₃: 275.9546, trouvée: 275.9550.

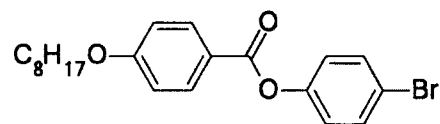
Octyle 3-acetamido-4-bromobenzènesulfinate (30)



L'anhydride acétique (0.27 mL, 2.87 mol, 10.0 équiv.) et le 4-(diméthylamino)pyridine (0.02 g, 0.14 mmol, 0.50 équiv.) ont été mélangés puis refroidis à 0°C. L'Octyl 3-amino-4-bromobenzenesulfinate (**19**) (0.10 g, 0.29 mmol, 1.00 équiv.) a été ajouté au milieu. Le mélange a été agité pendant 5 h à température ambiante. Le mélange a été neutralisé avec du NaOH 140% (p/v) jusqu'à pH 9-10. La phase aqueuse a été extraite avec du dichlorométhane (3 × 50 mL). Les fractions organiques ont été combinées, séchées avec du sulfate de magnésium anhydre et évaporées sous pression réduite. Le produit brut obtenu a été purifié par chromatographie éclair sur colonne de gel de silice en éluant avec de l'éther diéthylique (100). Un solide blanc (59 mg, 53%) a été obtenu. **R_f** 0.68 (100% Éther diéthylique). **T_{fus}** 62-64 °C. **RMN ¹H** (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 8.66 (s, 1H), 7.75 (s, 1H), 7.71 (s, 1H, *J_I* = 8.3 Hz), 7.38 (dd, 1H, *J_I* = 2.1 Hz, *J₂* = 8.3 Hz), 4.04 (dt, 1H, *J_I* = 6.7 Hz, *J₂* = 9.7 Hz), 3.64 (dt, 1H, *J_I* = 6.6 Hz, *J₂* = 9.8 Hz), 2.26 (s, 3H), 1.69-1.55 (m, 2H), 1.37-1.15 (m, 10H), 0.85 (t, 3H, *J_I* = 6.7 Hz). **RMN ¹³C** (75.5 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 168.3, 145.4, 136.4, 132.8, 121.1, 118.5, 116.8, 65.5, 31.7, 29.6, 29.0, 25.6, 24.8, 22.6, 14.1. **SMBR** (*m/z*, intensité relative) 389 (MH⁺, 5), 279 (15), 235 (20), 215 (100), 181 (80), 133 (20). **SMHR** calculée pour C₁₆H₂₄BrNO₃S: 389.0660, trouvée: 389.0668.

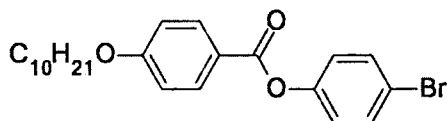
Corps mésogéniques :

4-Bromophenyl 4-(octyloxy) benzoate (37)



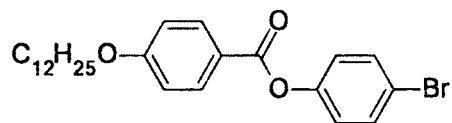
L'acide 4-(octyloxy) benzoïque (32) (1.16 g, 4.61 mmol, 1.00 équiv.), le 4-bromophénol (1.19 g, 6.92 mmol, 1.50 équiv.) et le 4-diméthylaminopyridine (0.06 g, 0.46 mmol, 0.10 équiv.) ont été dissout dans du dichlorométhane (15 mL) à température ambiante. Le milieu réactionnel a été refroidi à 0°C et une solution de N,N'-dicyclohexylcarbodiimide (1.04 g, 5.07 mmol, 1.10 équiv.) dans du dichlorométhane (5 mL) à été additionnée goutte à goutte. Le milieu réactionnel a été agité pendant 18 h de 0°C à température ambiante. Le milieu réactionnel a été filtré sur Büchner et le filtrat a été lavé avec une solution de bicarbonate de sodium 1% (50 mL) suivi d'une solution d'acide chlorhydrique 0.5 N (50 mL). La phase organique a été séchée avec du sulfate de magnésium anhydre et évaporée sous pression réduite. Le produit brut obtenu a été purifié par chromatographie éclair sur colonne de gel de silice en éluant avec un gradient un mélange de dichlorométhane et d'hexanes (20:80) et (40:60). Une poudre blanche (1.44 g, 77%) a été obtenue. **R_f** 0.52 (40% Dichlorométhane / 60% Hexanes). **T_{fus}** 84-85 °C. **RMN ¹H** (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 8.13 (d, 2H, *J_I* = 11 Hz), 7.52 (d, 2H, *J_I* = 8.8 Hz), 7.10 (d, 2H, *J_I* = 8.8 Hz), 7.04-6.90 (m, 2H), 4.03 (t, 2H, *J_I* = 6.5 Hz), 1.91-1.74 (m, 2H), 1.55-1.15 (m, 10H), 0.90 (t, 3H, *J_I* = 6.6 Hz) . **RMN ¹³C** (75.5 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 164.6, 163.7, 150.1, 132.4, 132.3, 123.6, 121.1, 118.8, 110.0, 31.8, 29.0, 25.9, 22.6, 14.1. **SMBR** (*m/z*, intensité relative) 406 (M₂H⁺, 4), 235 (100), 121 (90), 92 (33), 75 (16). **SMHR** calculée pour C₂₁H₂₅BrO₃: 404.9760, trouvée: 404.0980.

4-Bromophenyl 4-(decyloxy) benzoate (38)



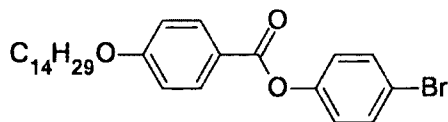
L'acide 4-(decyloxy) benzoïque (**33**) (5.00 g, 17.9 mmol, 1.00 équiv.), le 4-bromophénol (4.66 g, 26.9 mmol, 1.50 équiv.) et le 4-diméthylaminopyridine (0.22g, 1.80 mmol, 0.10 équiv.) ont été dissout dans du dichlorométhane (75 mL) à température ambiante. Le milieu réactionnel a été refroidi à 0°C et une solution de N,N'-dicyclohexylcarbodiimide (4.07 g, 19.7 mmol, 1.10 équiv.) dans du dichlorométhane (20 mL) à été additionnée goutte à goutte. Le milieu réactionnel a été agité pendant 18 h de 0°C à température ambiante. Le milieu réactionnel a été filtré sur Büchner et le filtrat a été lavé avec une solution de bicarbonate de sodium 1% (200 mL) suivi d'une solution d'acide chlorhydrique 0.5 N (200 mL). La phase organique a été séchée avec du sulfate de magnésium anhydre et évaporée sous pression réduite. Le produit brut obtenu a été purifié sur courte colonne de silice dans un entonnoir à verre frité (hauteur 2.70 cm, diamètre 13.5 cm) en éluant un mélange de dichlorométhane et d'hexanes (30:70). Une poudre blanche (7.03 g, 91%) a été obtenue. **Rf** 0.36 (30% Dichlorométhane / 70% Hexanes). **T_{fus}** 78-79 °C. **Litt.T_{fus}** 79.8 °C.⁶³ **RMN ¹H** (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 8.12 (d, 2H, J_I = 8.8 Hz), 7.53 (d, 2H, J_I = 8.8 Hz), 7.10 (d, 2H, J_I = 8.8 Hz), 6.97 (d, 2H, J_I = 8.8 Hz), 4.03 (t, 2H, J_I = 6.6 Hz), 1.89-1.76 (m, 2H), 1.55-1.17 (m, 14H), 0.91 (t, 3H, J_I = 6.7 Hz) . **RMN ¹³C** (75.5 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 164.6, 163.6, 150.1, 132.4, 132.3, 123.6, 118.7, 114.3, 110.1, 68.4, 31.8, 29.6, 29.3, 29.1, 25.9, 22.7, 14.1. **SMBR** (m/z , intensité relative) 432 (MH⁺, 4), 261 (100), 233 (9), 174 (9), 121, (84), 93 (33), 75 (13). **SMHR** calculée pour C₂₃H₂₉BrO₃: 432.1300, trouvée: 432.1292.

4-Bromophenyl 4-(dodecyloxy) benzoate (**39**)



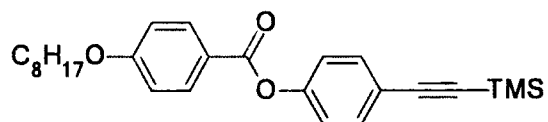
L'acide 4-(dodecyloxy) benzoïque (**34**) (4.45 g, 14.5 mmol, 1.00 équiv.), le 4-bromophénol (3.76 g, 21.8 mmol, 1.50 équiv.) et le 4-diméthylaminopyridine (0.18g, 1.45 mmol, 0.10 équiv.) ont été dissout dans du dichlorométhane (70 mL) à température ambiante. Le milieu réactionnel a été refroidi à 0°C et une solution de N,N'-dicyclohexylcarbodiimide (3.30 g, 15.9 mmol, 1.10 équiv.) dans du dichlorométhane (20 mL) à été additionnée goutte à goutte. Le milieu réactionnel a été agité pendant 18 h de 0°C à température ambiante. Le milieu réactionnel a été filtré sur Büchner et le filtrat a été lavé avec une solution de bicarbonate de sodium 1% (200 mL) suivi d'une solution d'acide chlorhydrique 0.5 N (200 mL). La phase organique a été séchée avec du sulfate de magnésium anhydre et évaporée sous pression réduite. Le produit brut obtenu a été purifié sur courte colonne de silice dans un entonnoir à verre fritté (hauteur 2.50 cm, diamètre 13.5 cm) en éluant un mélange de dichlorométhane et d'hexanes (30:70). Une poudre blanche (5.68 g, 85%) a été obtenue. **Rf** 0.43 (30% Dichlorométhane / 70% Hexanes). **T_{fus}** 76-79 °C. **RMN ¹H** (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 8.12 (d, 2H, J_I = 8.9 Hz), 7.53 (d, 2H, J_I = 8.8 Hz), 7.10 (d, 2H, J_I = 8.8 Hz), 6.97 (d, 2H, J_I = 8.9 Hz), 4.03 (t, 2H, J_I = 6.6 Hz), 1.89-1.76 (m, 2H), 1.56-1.19 (m, 20H), 0.90 (t, 3H, J_I = 6.6 Hz). **RMN ¹³C** (75.5 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 164.6, 163.6, 150.1, 132.4, 132.3, 123.6, 118.7, 114.3, 110.2, 68.3, 31.9, 29.6, 29.4, 29.1, 25.9, 22.7, 14.1. **SMBR** (m/z , intensité relative) 460 (M₂H⁺, 0.6), 289 (100), 174 (2), 121 (60), 93 (5). **SMHR** calculée pour C₂₅H₃₃BrO₃: 460.1613, trouvée: 460.1605.

4-Bromophenyl 4-(tetradecyloxy)benzoate (**40**)



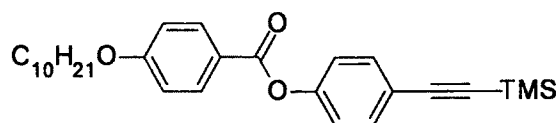
L'acide 4-(tetradecyloxy) benzoïque (**35**) (5.00 g, 14.4 mmol, 1.00 équiv.), le 4-bromophénol (3.72 g, 21.5 mmol, 1.50 équiv.) et le 4-diméthylaminopyridine (0.18g, 1.45 mmol, 0.10 équiv.) ont été dissout dans du dichlorométhane (50 mL) à température ambiante. Le milieu réactionnel a été refroidi à 0°C et une solution de N,N'-dicyclohexylcarbodiimide (3.26 g, 15.8 mmol, 1.10 équiv.) dans du dichlorométhane (20 mL) à été additionnée goutte à goutte. Le milieu réactionnel a été agité pendant 18 h de 0°C à température ambiante. Le milieu réactionnel a été filtré sur Büchner et le filtrat a été lavé avec une solution de bicarbonate de sodium 1% (200 mL) suivi d'une solution d'acide chlorhydrique 0.5 N (200 mL). La phase organique a été séchée avec du sulfate de magnésium anhydre et évaporée sous pression réduite. Le produit brut obtenu a été purifié sur courte colonne de silice dans un entonnoir à verre fritté (hauteur 2.50 cm, diamètre 13.5 cm) en éluant un mélange de dichlorométhane et d'hexanes (40:60). Une poudre blanche (6.85 g, 98%) a été obtenue. **R_f** 0.30 (40% Dichlorométhane / 60% Hexanes). **T_{fus}** 80-83 °C. **RMN ¹H** (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 8.12 (d, 2H, *J_I* = 8.8 Hz), 7.53 (d, 2H, *J_I* = 8.7 Hz), 7.10 (d, 2H, *J_I* = 8.7 Hz), 6.97 (d, 2H, *J_I* = 8.9 Hz), 4.04 (t, 2H, *J_I* = 6.5 Hz), 1.90-1.74 (m, 2H), 1.56-1.17 (m, 22H), 0.88 (t, 3H, *J_I* = 6.8 Hz). **RMN ¹³C** (75.5 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 164.6, 163.6, 150.1, 132.2, 123.6, 121.0, 118.7, 114.3, 110.1, 68.3, 31.9, 29.7, 29.6, 29.4, 29.1, 25.9, 22.7, 14.1. **SMBR** (*m/z*, intensité relative) 490 (M²H⁺, 0.5), 317 (100), 231 (10), 175 (10), 120 (30). **SMHR** calculée pour C₂₇H₃₇BrO₃: 488.1926, trouvée: 488.1929.

4-((Triméthylsilyl)ethynyl)phenyl 4-(octyloxy) benzoate (**41**)



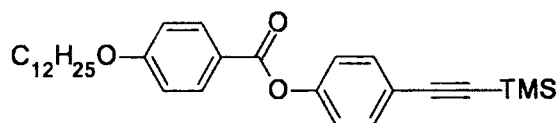
Le 4-bromophenyl 4-(octyloxy) benzoate (**37**) (1.33 g, 3.29 mmol, 1.00 équiv.) a été dissout dans de la triéthylamine (15 mL) à température ambiante et le mélange réactionnel a été dégazé (5 fois). L'iodure de cuivre (I) (0.06 g, 0.33 mmol, 10 mol%) et le tétrakis(triphénylphosphine) de palladium (0) (0.38g, 0.33 mmol, 10 mol%) ont été ajoutés au milieu réactionnel et celui-ci a été dégazé (5 fois). Le triméthylsilylacétylène (0.71 mL, 4.95 mmol, 1.50 équiv.) a été ensuite ajouté, le milieu réactionnel a été dégazé une dernière fois puis chauffé à reflux pendant 18 h. Le milieu réactionnel a été versé dans une solution d'éther diéthylique et d'acide chlorhydrique 1 N (1:1) à 0°C. La phase organique a été lavée avec de l'acide chlorhydrique 1 N (2 × 50 mL) puis avec de l'eau (1 × 50 mL). Les phases aqueuses ont été extraites à l'éther diéthylique (3 × 50 mL). Les phases organiques ont été combinées, séchées avec du sulfate de magnésium anhydre et évaporées sous pression réduite. Le produit brut obtenu a été purifié par chromatographie éclair sur colonne de gel de silice en éluant avec un gradient de dichlorométhane et d'hexanes (20:80) à (30:70). Une poudre blanche (1.03 g, 74%) a été obtenue. **R_f** 0.34 (30% Dichlorométhane / 70% Hexanes). **T_{fus}** 87-88 °C. **RMN ¹H** (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 8.12 (d, 2H, *J_I* = 8.8 Hz), 7.52 (d, 2H, *J_I* = 8.6 Hz), 7.16 (d, 2H, *J_I* = 8.6 Hz), 6.96 (d, 2H, *J_I* = 8.9 Hz), 4.03 (t, 2H, *J_I* = 6.6 Hz), 1.88-1.74 (m, 2H), 1.54-1.22 (m, 10H), 0.90 (t, 3H, *J_I* = 6.6 Hz), 0.27 (s, 9H). **RMN ¹³C** (75.5 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 164.5, 163.6, 151.1, 133.1, 132.3, 121.8, 121.2, 120.6, 114.3, 104.4, 94.2, 68.3, 31.7, 29.3, 29.2, 29.1, 25.9, 22.7, 14.1, 0.08. **SMBR** (*m/z*, intensité relative) 422 (MH⁺, 10), 294 (5), 233 (100), 175 (6), 121 (74), 93 (9). **SMHR** calculée pour C₂₆H₃₄O₃Si: 422.2277, trouvée: 422.2271.

4-((Triméthylsilyl)ethynyl)phenyl 4-(decyloxy) benzoate (**42**)



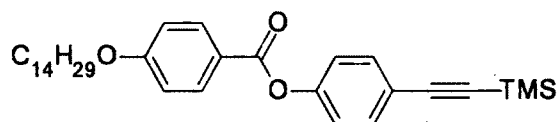
Le 4-bromophenyl 4-(decyloxy) benzoate (**38**) (4.97 g, 11.5 mmol, 1.00 équiv.) a été dissout dans de la triéthylamine (75 mL) à température ambiante et le mélange réactionnel a été dégazé (5 fois). L'iodure de cuivre (I) (0.22 g, 1.16 mmol, 10 mol%) et le tétrakis(triphénylphosphine) de palladium (0) (1.38 g, 1.16 mmol, 10 mol%) ont été ajoutés au milieu réactionnel et celui-ci a été dégazé (5 fois). Le triméthylsilylacétylène (2.46 mL, 17.4 mmol, 1.50 équiv.) a été ensuite ajouté, le milieu réactionnel a été dégazé une dernière fois puis chauffé à reflux pendant 18 h. Le milieu réactionnel a été versé dans une solution d'éther diéthylique et d'acide chlorhydrique 1 N (1:1) à 0°C. La phase organique a été lavée avec de l'acide chlorhydrique 1 N (2 × 150 mL) puis avec de l'eau (1 × 150 mL). Les phases aqueuses ont été extraites à l'éther diéthylique (3 × 150 mL) Les phases organiques ont été combinées, séchées avec du sulfate de magnésium anhydre et évaporées sous pression réduite. Le produit brut obtenu a été purifié par chromatographie éclair sur colonne de gel de silice en éluant avec un gradient un mélange de dichlorométhane et d'hexanes (30:70) à (40:60). Un solide beige (3.30 g, 63%) a été obtenu. **R_f** 0.24 (30% Dichlorométhane / 70% Hexanes). **T_{fus}** 75-76 °C. **RMN ¹H** (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 8.12 (d, 2H, *J_I* = 8.8 Hz), 7.52 (d, 2H, *J_I* = 8.7 Hz), 7.16 (d, 2H, *J_I* = 8.7 Hz), 6.96 (d, 2H, *J_I* = 8.9 Hz), 4.02 (t, 2H, *J_I* = 6.5 Hz), 1.88-1.76 (m, 2H), 1.54-1.22 (m, 14H), 0.90 (t, 3H, *J_I* = 6.7 Hz), 0.27 (s, 9H). **RMN ¹³C** (75.5 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 164.5, 163.6, 151.1, 133.1, 132.3, 121.8, 121.2, 120.6, 114.3, 104.3, 94.2, 68.3, 31.8, 29.6, 29.3, 29.1, 25.9, 22.7, 14.1, 0.06. **SMBR** (*m/z*, intensité relative) 450 (MH⁺, 4), 261 (100), 175 (5), 121 (65), 93 (5). **SMHR** calculée pour C₂₈H₃₈O₃Si: 450.2590, trouvée: 450.2580.

4-((Triméthylsilyl)ethynyl)phenyl 4-(dodecyloxy) benzoate (**43**)



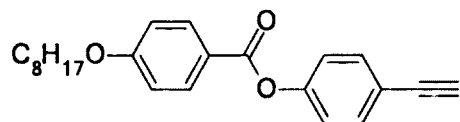
Le 4-bromophenyl 4-(dodecyloxy) benzoate (**39**) (5.04 g, 10.9 mmol, 1.00 équiv.) a été dissout dans de la triéthylamine (75 mL) à température ambiante et le mélange réactionnel a été dégazé (5 fois). L'iodure de cuivre (I) (0.21 g, 1.09 mmol, 10 mol%) et le tétrakis(triphénylphosphine) de palladium (0) (1.25 g, 1.09 mmol, 10 mol%) ont été ajoutés au milieu réactionnel et celui-ci a été dégazé (5 fois). Le triméthylsilylacétylène (2.30 mL, 16.3 mmol, 1.50 équiv.) a été ensuite ajouté, le milieu réactionnel a été dégazé une dernière fois puis chauffé à reflux pendant 18 h. Le milieu réactionnel a été versé dans une solution d'éther diéthylique et d'acide chlorhydrique 1 N (1:1) à 0°C. La phase organique a été lavée avec de l'acide chlorhydrique 1 N (2 × 150 mL) puis avec de l'eau (1 × 150 mL). Les phases aqueuses ont été extraites à l'éther diéthylique (3 × 150 mL) Les phases organiques ont été combinées, séchée avec du sulfate de magnésium anhydre et évaporées sous pression réduite. Le produit brut obtenu a été purifié par chromatographie éclair sur colonne de gel de silice en éluant avec un gradient de dichlorométhane et d'hexanes (30:70) à (40:60). Un solide beige (3.30 g, 64%) a été obtenu. **Rf** 0.38 (30% Dichlorométhane / 70% Hexanes). **T_{fus}** 67-69 °C. **RMN ¹H** (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 8.13 (d, 2H, *J_I* = 8.9 Hz), 7.52 (d, 2H, *J_I* = 8.7 Hz), 7.16 (d, 2H, *J_I* = 8.6 Hz), 6.96 (d, 2H, *J_I* = 8.9 Hz), 4.02 (t, 2H, *J_I* = 6.5 Hz), 1.88-1.75 (m, 2H), 1.54-1.18 (m, 19H), 0.90 (t, 3H, *J_I* = 6.7 Hz), 0.27 (s, 9H). **RMN ¹³C** (75.5 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 164.5, 163.6, 151.1, 133.1, 132.3, 121.8, 120.6, 114.3, 104.4, 68.2, 31.9, 29.6, 29.5, 29.4, 29.1, 25.9, 22.7, 14.1, 0.06. **SMBR** (*m/z*, intensité relative) 478 (MH⁺, 4), 289 (100), 175 (5), 121 (75), 93 (5). **SMHR** calculée pour C₃₀H₄₂O₃Si: 478.2903, trouvée: 478.2909.

4-((Triméthylsilyl)ethyl)phenyl 4-(tetradecyloxy)benzoate (**44**)



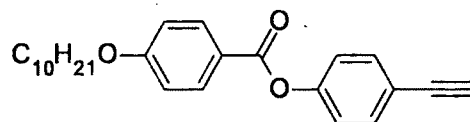
Le 4-bromophenyl 4-(tetradecyloxy)benzoate (**40**) (5.00 g, 10.2 mmol, 1.00 équiv.) a été dissout dans de la triéthylamine (75 mL) à température ambiante et le mélange réactionnel a été dégazé (5 fois). L'iodure de cuivre (I) (0.19 g, 1.02 mmol, 10 mol%) et le tétrakis(triphénylphosphine) de palladium (0) (1.17 g, 1.02 mmol, 10 mol%) ont été ajoutés au milieu réactionnel et celui-ci a été dégazé (5 fois). Le triméthylsilylacétylène (2.16 mL, 15.3 mmol, 1.50 équiv.) a été ensuite ajouté, le milieu réactionnel a été dégazé une dernière fois puis chauffé à reflux pendant 18 h. Le milieu réactionnel a été versé dans une solution d'éther diéthylique et d'acide chlorhydrique 1 N (1:1) à 0°C. La phase organique a été lavée avec de l'acide chlorhydrique 1 N (2 × 150 mL) puis avec de l'eau (1 × 150 mL). Les phases aqueuses ont été extraites à l'éther diéthylique (3 × 150 mL). Les phases organiques ont été combinées, séchées avec du sulfate de magnésium anhydre et évaporées sous pression réduite. Le produit brut obtenu a été purifié par chromatographie éclair sur colonne de gel de silice en éluant avec un gradient de dichlorométhane et d'hexanes (30:70) à (40:60). Un solide beige (3.15 g, 61%) a été obtenu. **R_f** 0.36 (40% Dichlorométhane / 60% Hexanes). **T_{fus}** 69-70 °C. **RMN ¹H** (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 8.13 (d, 2H, *J_I* = 8.9 Hz), 7.52 (d, 2H, *J_I* = 8.7 Hz), 7.16 (d, 2H, *J_I* = 8.6 Hz), 6.97 (d, 2H, *J_I* = 8.9 Hz), 4.03 (t, 2H, *J_I* = 6.5 Hz), 1.88-1.74 (m, 2H), 1.53-1.20 (m, 22H), 0.89 (t, 3H, *J_I* = 6.6 Hz), 0.27 (s, 9H). **RMN ¹³C** (75.5 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 164.5, 163.6, 151.0, 133.1, 132.2, 121.9, 121.1, 120.6, 114.3, 109.9, 104.3, 94.1, 68.4, 31.8, 29.6, 29.3, 28.9, 25.9, 22.7, 14.1, 0.08. **SMBR** (*m/z*, intensité relative) 506 (MH⁺, 2), 317 (100), 294 (10), 175 (12), 121 (82), 93 (10). **SMHR** calculée pour C₃₂H₄₆O₃Si: 506.3216, trouvée: 506.3220.

4-Éthynylphenyl 4-(octyloxy)benzoate (**45**)



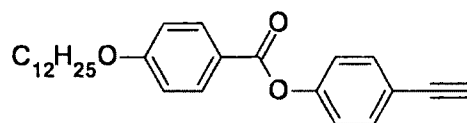
Le 4-((triméthylsilyl)éthynyl)phenyl 4-(octyloxy) benzoate (**41**) (1.00 g, 2.37 mmol, 1.00 équiv.) a été dissout dans du tétrahydrofurane (10 mL) et de l'eau (1 mL) à été ajouté au milieu. Le milieu réactionnel a été refroidi à 0°C et une solution de fluorure de tétrabutylamonium (0.74 g, 2.37 mmol, 1.00 équiv.) dans du tétrahydrofurane (10 mL) à été additionnée goutte à goutte. Le mélange réactionnel a été agité pendant 1 h à 0°C. Le mélange a été ensuite versé dans une solution HCl 0.5 N (100 mL) et extrait avec du dichlorométhane (3 × 100 mL). Les fractions organiques ont été combinées, séchées avec du sulfate de magnésium anhydre et évaporées sous pression réduite. Le produit brut obtenu a été purifié par chromatographie éclair sur colonne de gel de silice en éluant avec un mélange de dichlorométane et d'hexanes (50:50). Un solide blanc (780 mg, 96%) a été obtenu. **Rf** 0.50 (50% Dichlorométhane / 50% Hexanes). **T_{fus}** 64-65 °C. **RMN ¹H** (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 8.13 (d, 2H, *J_I* = 8.7 Hz), 7.55 (d, 2H, *J_I* = 8.4 Hz), 7.19 (d, 2H, *J_I* = 8.6 Hz), 6.97 (d, 2H, *J_I* = 8.7 Hz), 4.04 (t, 2H, *J_I* = 6.5 Hz), 3.08 (s, 1H), 1.89-1.74 (m, 2H), 1.55-1.22 (m, 10H), 0.91 (t, 3H, *J_I* = 6.4 Hz). **RMN ¹³C** (75.5 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 164.5, 163.7, 151.4, 133.4, 132.3, 121.9, 121.2, 119.6, 114.3, 110.0, 83.0, 68.3, 31.8, 29.4, 29.0, 25.9, 22.6, 14.1. **SMBR** (*m/z*, intensité relative) 350 (MH⁺, 20), 234 (100), 121 (55), 93 (15). **SMHR** calculée pour C₂₃H₂₆O₃: 350.1882, trouvée: 350.1883.

4-Éthynylphenyl 4-(decyloxy)benzoate (**46**)



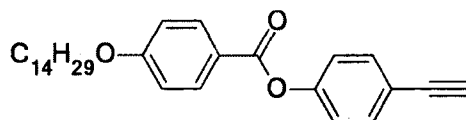
Le 4-((triméthylsilyl)ethynyl)phenyl 4-(decyloxy) benzoate (**42**) (2.50 g, 5.55 mmol, 1.00 équiv.) a été dissout dans du tétrahydrofurane (20 mL) et de l'eau (2.5 mL) à été ajouté au milieu. Le milieu réactionnel a été refroidi à 0°C et une solution de fluorure de tétrabutylamonium (1.75 g, 5.55 mmol, 1.00 équiv.) dans du tétrahydrofurane (15 mL) à été additionnée goutte à goutte. Le mélange réactionnel a été agité pendant 1 h à 0°C. Le mélange a été ensuite versé dans une solution HCl 0.5 N (200 mL) et extrait avec du dichlorométhane (3 × 100 mL). Les fractions organiques ont été combinées, séchées avec du sulfate de magnésium anhydre et évaporées sous pression réduite. Le produit brut obtenu a été purifié par chromatographie éclair sur colonne de gel de silice en éluant avec un mélange de dichlorométane et d'hexanes (50:50). Un solide blanc (1.96 g, 94%) a été obtenu. **Rf** 0.78 (50% Dichlorométhane / 50% Hexanes). **T_{fus}** 71-72 °C. **RMN ¹H** (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 8.15 (d, 2H, *J_I* = 8.8 Hz), 7.55 (d, 2H, *J_I* = 8.6 Hz), 7.18 (d, 2H, *J_I* = 8.6 Hz), 6.97 (d, 2H, *J_I* = 8.8 Hz), 4.05 (d, 2H, *J_I* = 6.5 Hz), 3.08 (s, 1H), 1.92-1.71 (m, 2H), 1.52-1.16 (m, 14H), 0.90 (t, 3H, *J_I* = 6.5 Hz). **RMN ¹³C** (75.5 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 164.5, 163.7, 151.3, 133.3, 132.3, 121.9, 121.2, 119.5, 114.3, 110.0, 82.9, 68.3, 31.9, 29.5, 29.3, 29.0, 25.8, 22.6, 14.1. **SMBR** (*m/z*, intensité relative) 378 (MH⁺, 4), 261 (100), 138 (5), 121 (95), 93 (17). **SMHR** calculée pour C₂₅H₃₀O₃: 378.2195, trouvée: 378.2196.

4-Éthylphenyl 4-(dodecyloxy) benzoate (**47**)



Le 4-((triméthylsilyl)ethynyl)phenyl 4-(dodecyloxy) benzoate (**43**) (1.00 g, 2.09 mmol, 1.00 équiv.) a été dissout dans du tétrahydrofurane (6 mL) et de l'eau (1 mL) à été ajouté au milieu. Le milieu réactionnel a été refroidi à 0°C et une solution de fluorure de tétrabutylamonium (0.659 g, 2.09 mmol, 1.00 équiv.) dans du tétrahydrofurane (5 mL) à été additionnée goutte à goutte. Le mélange réactionnel a été agité pendant 1 h à 0°C. Le mélange a été ensuite versé dans une solution HCl 0.5 N (100 mL) et extrait avec du dichlorométhane (2 × 50 mL). Les fractions organiques ont été combinées, séchées avec du sulfate de magnésium anhydre et évaporées sous pression réduite. Le produit brut obtenu a été purifié par chromatographie éclair sur colonne de gel de silice en éluant avec un mélange de dichlorométane et d'hexanes (50:50). Un solide blanc (764 mg, 90%) a été obtenu. **Rf** 0.35 (30% Dichlorométhane / 70% Hexanes). **T_{fus}** 81-82 °C. **RMN ¹H** (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 8.13 (d, 2H, *J_I* = 8.8 Hz), 7.55 (d, 2H, *J_I* = 8.6 Hz), 7.18 (d, 2H, *J_I* = 8.6 Hz), 6.97 (d, 2H, *J_I* = 8.8 Hz), 4.04 (t, 2H, *J_I* = 6.5 Hz), 3.08 (s, 1H), 1.88-1.77 (m, 2H), 1.54-1.23 (m, 18H), 0.89 (t, 3H, *J_I* = 6.5 Hz). **RMN ¹³C** (75.5 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 164.5, 163.2, 150.9, 133.2, 132.2, 121.8, 121.1, 119.4, 114.3, 82.8, 68.3, 31.9, 29.6, 29.5, 29.3, 29.0, 25.9, 22.7, 14.1. **SMBR** (*m/z*, intensité relative) 406 (MH⁺, 10), 289 (100), 133 (10), 121 (50). **SMHR** calculée pour C₂₇H₃₄O₃: 406.2508, trouvée: 406.2513.

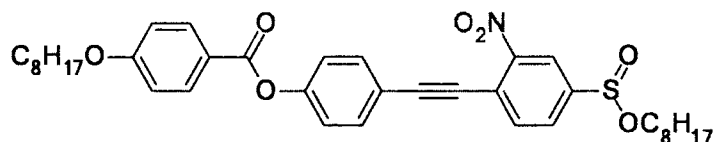
4-Éthylphenyl 4-(tetradecyloxy)benzoate (**48**)



Le 4-((triméthylsilyl)ethyl)phenyl 4-(tétradécyloxy)benzoate (**44**) (2.00 g, 3.96 mmol, 1.00 équiv.) a été dissout dans du tétrahydrofurane (20 mL) et de l'eau (2 mL) à été ajouté au milieu. Le milieu réactionnel a été refroidi à 0°C et une solution de fluorure de tétrabutylamonium (1.25 g, 3.96 mmol, 1.00 équiv.) dans du tétrahydrofurane (20 mL) à été additionnée goutte à goutte. Le mélange réactionnel a été agité pendant 1 h à 0°C. Le mélange a été ensuite versé dans une solution HCl 0.5 N (200 mL) et extrait avec du dichlorométhane (3 × 200 mL). Les fractions organiques ont été combinées, séchées avec du sulfate de magnésium anhydre et évaporées sous pression réduite. Le produit brut obtenu a été purifié par chromatographie éclair sur colonne de gel de silice en éluant avec un mélange de dichlorométane et d'hexanes (50:50). Un solide blanc (1.64, 95%) a été obtenu. **Rf** 0.54 (50% Dichlorométhane / 50% Hexanes). **T_{fus}** 86-88 °C. **RMN ¹H** (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 8.13 (d, 2H, *J_I* = 8.9 Hz), 7.55 (d, 2H, *J_I* = 8.6 Hz), 7.19 (d, 2H, *J_I* = 8.6 Hz), 6.97 (d, 2H, *J_I* = 8.9 Hz), 4.04 (t, 2H, *J_I* = 6.6 Hz), 3.08 (s, 1H), 1.93-1.64 (m, 2H), 1.59-1.14 (m, 22H), 0.90 (t, 3H, *J_I* = 6.5 Hz). **RMN ¹³C** (75.5 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 164.5, 163.6, 151.4, 133.3, 132.2, 121.9, 121.1 119.6, 110.1, 82.9, 68.2, 31.9, 29.7, 29.1, 25.8, 22.7, 14.1. **SMBR** (*m/z*, intensité relative) 434 (MH⁺, 5), 317 (100), 233 (15), 121 (22). **SMHR** calculée pour C₂₉H₃₈O₃: 434.2821, trouvée: 434.2823.

Mésogènes:

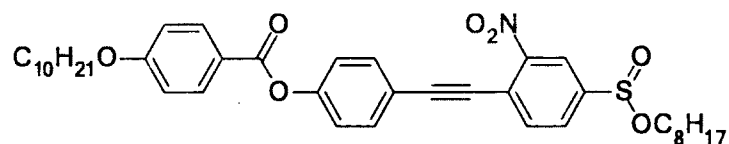
4-((2-nitro-4-(octyloxysulfinyl)phenyl)ethynyl)phenyl-4-(octyloxy)benzoate (49)
(8n-3N-8p)



L'Octyle de 4-bromo-3-nitrobenzènesulfinate (**15**) (0.56 g, 1.49 mmol, 1.00 équiv.) a été dissout dans de la triéthylamine (11 mL) à température ambiante et le mélange réactionnel a été dégazé (5 fois). L'iodure de cuivre (I) (28.0 mg, 0.15 mmol, 10 mol%) et le tétrakis(triphénylphosphine) de palladium (0) (0.17 g, 0.15 mmol, 10 mol%) ont été ajoutés au milieu réactionnel et celui-ci a été dégazé (5 fois). Le 4-éthynylphenyl 4-(octyloxy)benzoate (**45**) (0.78 g, 2.24 mmol, 1.50 équiv.) a été ensuite ajouté, le milieu réactionnel a été dégazé une dernière fois puis chauffé à reflux pendant 18 h. Le milieu réactionnel a été versé dans une solution d'éther diéthylique et d'acide chlorhydrique 1 N (1:1) (100 mL) à 0°C. La phase organique a été lavée avec de l'acide chlorhydrique 1 N (2 × 100 mL) puis avec de l'eau (1 × 100 mL). Les phases aqueuses ont été extraites à l'éther diéthylique (3 × 100 mL). Les phases organiques ont été combinées, séchées avec du sulfate de magnésium anhydre et évaporées sous pression réduite. Le produit brut obtenu a été purifié à 3 reprises par chromatographie éclair sur colonne de gel de silice en éluant avec un gradient d'éther diéthylique et d'hexanes (10:90) à (20:80). Un solide cireux jaune (100 mg, 10%) a été obtenu. **Rf** 0.32 (30% l'Éther diéthylique / 70% Hexanes). **RMN ¹H** (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 8.39 (s, 1H), 8.12 (d, 2H, *J*_I = 8.7 Hz), 7.89 (q, 2H, *J*_I = 8.0 Hz), 7.66 (d, 2H, *J*_I = 8.5 Hz), 7.26 (d, 2H, *J*_I = 8.5 Hz), 6.96 (d, 2H, *J*_I = 8.8 Hz), 4.16-3.98 (m, 3H), 3.67 (dt, 1H, *J*_I = 6.5 Hz, *J*₂ = 9.7 Hz), 1.88-1.75 (m, 2H), 1.72-1.61 (m, 2H), 1.52-1.19 (m, 20H), 0.94-0.80 (m, 6H). **RMN ¹³C** (75.5 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 164.4, 163.7, 152.2, 149.5, 145.7, 135.3, 133.5, 132.3, 129.1, 122.3, 122.1, 120.9, 119.1, 114.3, 99.7, 84.3, 68.3, 66.1, 31.8, 31.7, 29.6, 29.3, 29.2, 29.0, 25.9, 25.6, 22.6, 14.1. **SMHR** (M+H)⁺ calculée pour C₃₇H₄₆NO₇S: 648.2989, trouvée: 648.3000.

4-((2-nitro-4-(decyloxysulfinyl)phenyl)ethynyl)phenyl-4-(decyloxy)benzoate (50)

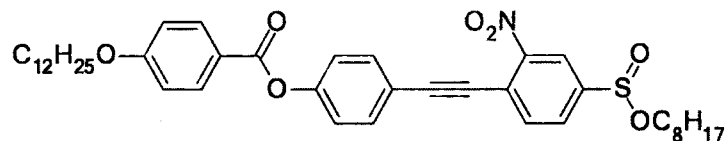
(10n-3N-8p)



L'Octyle de 4-bromo-3-nitrobenzènesulfinate (**15**) (0.40 g, 1.06 mmol, 1.00 équiv.) a été dissout dans de la triéthylamine (8 mL) à température ambiante et le mélange réactionnel a été dégazé (5 fois). L'iodure de cuivre (I) (0.03 mg, 0.16 mmol, 10 mol%) et le tétrakis(triphénylphosphine) de palladium (0) (0.19 g, 0.16 mmol, 10 mol%) ont été ajoutés au milieu réactionnel et celui-ci a été dégazé (5 fois). Le 4-éthynylphenyl 4-(decyloxy)benzoate (**46**) (0.40 g, 1.06 mmol, 1.00 équiv.) a été ensuite ajouté, le milieu réactionnel a été dégazé une dernière fois puis chauffé à reflux pendant 18 h. Le milieu réactionnel a été versé dans une solution d'éther diéthylique et d'acide chlorhydrique 1N (1:1) (50 mL) à 0°C. La phase organique a été lavée avec de l'acide chlorhydrique 1 N (2 × 100 mL) puis avec de l'eau (1 × 100 mL). Les phases aqueuses ont été extraites à l'éther diéthylique (3 × 100 mL). Les phases organiques ont été combinées, séchées avec du sulfate de magnésium anhydre et évaporées sous pression réduite. Le produit brut obtenu a été purifié par chromatographie éclair sur colonne de gel de silice en éluant avec un gradient d'éther diéthylique et d'hexanes (10:90) à (20:80). Un solide cireux jaune (178 mg, 25%) a été obtenu. **Rf** 0.26 (30% l'Éther diéthylique / 70% Hexanes). **RMN** ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 8.38 (s, 1H), 8.11 (d, 2H, *J*_I = 8.7 Hz), 7.87 (q, 2H, *J*_I = 8.0 Hz), 7.64 (d, 2H, *J*_I = 8.5 Hz), 7.24 (d, 2H, *J*_I = 8.4 Hz), 6.95 (d, 2H, *J*_I = 8.7 Hz), 4.15-3.96 (m, 3H), 3.66 (dd, 1H, *J*_I = 8.0 Hz, *J*₂ = 14.7 Hz), 1.87-1.74 (m, 2H), 1.71-1.60 (m, 2H), 1.51-1.15 (m, 24H), 0.91-0.82 (m, 6H). **RMN** ¹³C (75.5 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 164.5, 163.7, 152.1, 149.6, 145.7, 135.3, 133.5, 132.3, 129.1, 122.3, 120.9, 119.1, 114.5, 99.7, 84.1, 68.3, 66.2, 31.9, 31.7, 29.7, 29.2, 25.9, 25.6, 22.7, 14.1. **SMHR** (M+H)⁺ calculée pour C₃₉H₅₀NO₇S: 676.3302, trouvée: 676.3296.

4-((2-nitro-4-(octyloxysulfinyl)phenyl)ethynyl)phenyl-4-(dodecyloxy)benzoate (**51**)

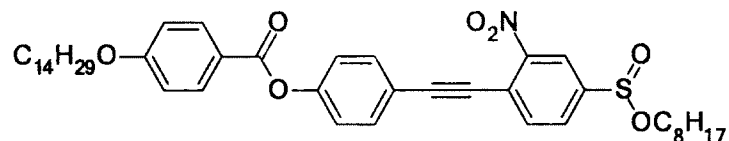
(12n-3N-8p)



L'Octyle de 4-bromo-3-nitrobenzènesulfinate (**15**) (1.03 g, 2.71 mmol, 1.00 équiv.) a été dissout dans de la triéthylamine (30 mL) à température ambiante et le mélange réactionnel a été dégazé (5 fois). L'iodure de cuivre (I) (0.05 mg, 0.10 mmol, 10 mol%) et le tétrakis(triphénylphosphine) de palladium (0) (0.31 g, 0.10 mmol, 10 mol%) ont été ajoutés au milieu réactionnel et celui-ci a été dégazé (5 fois). Le 4-éthylphenyl 4-(dodecyloxy) benzoate (**47**) (1.10 g, 2.17 mmol, 1.00 équiv.) a été ensuite ajouté, le milieu réactionnel a été dégazé une dernière fois puis chauffé à reflux pendant 18 h. Le milieu réactionnel a été versé dans une solution d'éther diéthylique et d'acide chlorhydrique 1N (1:1) à 0°C. La phase organique a été lavée avec de l'acide chlorhydrique 1 N (2 × 150 mL) puis avec de l'eau (1 × 150 mL). Les phases aqueuses ont été extraites à l'éther diéthylique (3 × 100 mL). Les phases organiques ont été combinées, séchées avec du sulfate de magnésium anhydre et évaporées sous pression réduite. Le produit brut obtenu a été purifié par chromatographie éclair sur colonne de gel de silice en éluant avec un gradient d'éther diéthylique et d'hexanes (10:90) et (20:80). Un solide gras jaune (753 mg, 40%) a été obtenu. **Rf** 0.30 (30% l'Éther diéthylique / 70% Hexanes). **RMN** ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 8.40 (d, 1H, *J*_I = 1.4 Hz), 8.12 (d, 2H, *J*_I = 8.8 Hz), 7.94-7.84 (m, 2H), 7.66 (d, 2H, *J*_I = 8.6 Hz), 7.26 (d, 2H, *J*_I = 8.6 Hz), 6.97 (d, 2H, *J*_I = 8.9 Hz), 4.16-3.99 (m, 3H), 3.68 (dt, 1H, *J*₁ = 6.6 Hz, *J*₂ = 9.8 Hz), 1.87-1.75 (m, 2H), 1.72-1.61 (m, 2H), 1.53-1.19 (m, 28H), 0.91-0.82 (m, 6H). **RMN** ¹³C (75.5 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 164.4, 163.7, 152.2, 149.6, 145.7, 135.7, 133.5, 132.3, 129.1, 122.2, 120.9, 119.1, 114.3, 99.5, 84.1, 68.4, 66.1, 31.8, 31.7, 29.6, 29.5, 29.3, 29.1, 25.6, 22.7, 22.6, 14.1. **SMHR** (M+H)⁺ calculée pour C₄₁H₅₄NO₇S: 704.3615, trouvée: 704.3612.

4-((2-nitro-4-(octyloxysulfinyl)phenyl)ethynyl)phenyl-4-(tetradecyloxy)benzoate (**52**)

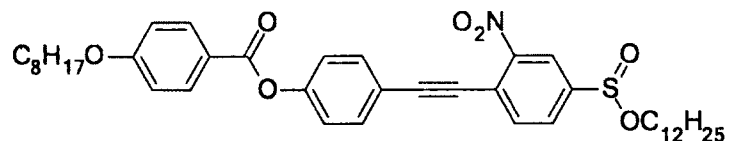
(14n-3N-8p)



L'Octyle de 4-bromo-3-nitrobenzènesulfinate (**15**) (0.30 g, 0.77 mmol, 1.00 équiv.) a été dissout dans de la triéthylamine (5.50 mL) à température ambiante et le mélange réactionnel a été dégazé (5 fois). L'iodure de cuivre (I) (0.01 mg, 0.07 mmol, 10 mol%) et le tétrakis(triphénylphosphine) de palladium (0) (0.08 g, 0.07 mmol, 10 mol%) ont été ajoutés au milieu réactionnel et celui-ci a été dégazé (5 fois). Le 4-éthylphenyl 4-(tetradecyloxy)benzoate (**48**) (0.51 g, 1.17 mmol, 1.50 équiv.) a été ensuite ajouté, le milieu réactionnel a été dégazé une dernière fois puis chauffé à reflux pendant 48 h. Le milieu réactionnel a été versé dans une solution d'éther diéthylique et d'acide chlorhydrique 1N (1:1) (100 mL) à 0°C. La phase organique a été lavée avec de l'acide chlorhydrique 1 N (2 × 50 mL) puis avec de l'eau (1 × 150 mL). Les phases aqueuses ont été extraites à l'éther diéthylique (3 × 100 mL). Les phases organiques ont été combinées, séchées avec du sulfate de magnésium anhydre et évaporées sous pression réduite. Le produit brut obtenu a été purifié à deux reprises par chromatographie éclair sur colonne de gel de silice en éluant avec un gradient d'éther diéthylique et d'hexanes (10:90) et (20:80). Un solide jaune cireux (97 mg, 17%) a été obtenu. **Rf** 0.33 (30% l'Éther diéthylique / 70% Hexanes). **RMN ¹H** (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 8.40 (s, 1H), 8.12 (d, 2H, *J*_H = 8.8 Hz), 7.93-7.83 (m, 2H), 7.66 (d, 2H, *J*_H = 8.6 Hz), 7.26 (d, 2H, *J*_H = 8.6 Hz), 6.97 (d, 2H, *J*_H = 8.9 Hz), 4.16-3.96 (m, 3H), 3.73-3.62 (m, 1H), 1.88-1.75 (m, 2H), 1.72-1.61 (m, 2H), 1.49-1.16 (m, 32H), 0.93-0.80 (m, 6H). **RMN ¹³C** (75.5 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 164.4, 163.7, 152.2, 149.6, 145.7, 135.3, 133.5, 132.3, 129.1, 122.2, 120.9, 119.1, 114.3, 99.6, 84.3, 68.3, 66.1, 31.9, 31.7, 29.6, 29.3, 29.0, 25.6, 22.6, 14.1. **SMHR** (M+H)⁺ calculée pour C₄₃H₅₈NO₇S: 732.3928, trouvée: 732.3918.

4-((2-nitro-4-(dodecyloxysulfinyl)phenyl)ethynyl)phenyl-4-(octyloxy)benzoate (53)

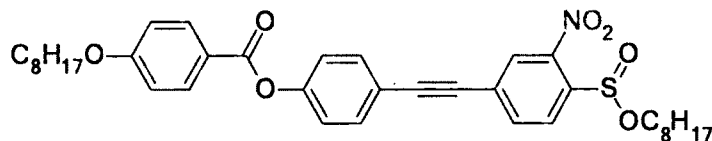
(8n-3N-12p)



Le dodecyle de 4-bromo-3-nitrobenzènesulfinate (**16**) (0.42 g, 0.95 mmol, 1.00 équiv.) a été dissout dans de la triéthylamine (8 mL) à température ambiante et le mélange réactionnel a été dégazé (5 fois). L'iodure de cuivre (I) (0.02 mg, 0.09 mmol, 10 mol%) et le tétrakis(triphénylphosphine) de palladium (0) (0.11 g, 0.09 mmol, 10 mol%) ont été ajoutés au milieu réactionnel et celui-ci a été dégazé (5 fois). Le 4-Éthynylphenyl 4-(octyloxy)benzoate (**45**) (0.50 g, 1.43 mmol, 1.50 équiv.) a été ensuite ajouté, le milieu réactionnel a été dégazé une dernière fois puis chauffé à reflux pendant 48 h. Le milieu réactionnel a été versé dans une solution d'éther diéthylique et d'acide chlorhydrique 1N (1:1) (100 mL) à 0°C. La phase organique a été lavée avec de l'acide chlorhydrique 1 N (2 × 50 mL) puis avec de l'eau (1 × 50 mL). Les phases aqueuses ont été extraites à l'éther diéthylique (3 × 100 mL). Les phases organiques ont été combinées, séchées avec du sulfate de magnésium anhydre et évaporées sous pression réduite. Le produit brut obtenu a été purifié à deux reprises par chromatographie éclair sur colonne de gel de silice en éluant avec un gradient d'éther diéthylique et d'hexanes (10:90) et (30:70). Un solide jaune cireux (140 mg, 42%) a été obtenu. **Rf** 0.47 (30% l'Éther diéthylique / 70% Hexanes). **RMN ¹H** (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 8.40 (s, 1H), 8.13 (d, 2H, *J*_I = 8.8 Hz), 7.90 (q, 2H, *J*_I = 8.0 Hz, *J*₂ = 8.1 Hz), 7.68 (d, 2H, *J*_I = 8.6 Hz), 7.27 (d, 2H, *J*_I = 8.5 Hz), 6.97 (d, 2H, *J*_I = 8.9 Hz), 4.16-3.99 (m, 3H), 3.77-3.61 (m, 1H), 1.90-1.78 (m, 2H), 1.74-1.61 (m, 2H), 1.56-1.15 (m, 28H), 0.94-0.84 (m, 6H). **RMN ¹³C** (75.5 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 164.4, 163.7, 152.2, 149.6, 145.7, 135.3, 133.5, 132.3, 129.1, 122.3, 122.1, 120.9, 119.1, 114.3, 99.7, 84.3, 68.3, 66.1, 31.9, 31.8, 29.4, 29.3, 29.2, 29.0, 25.9, 25.6, 22.6, 14.1. **SMHR** (M+H)⁺ calculée pour C₄₁H₅₄NO₇S: 704.3615, trouvée: 704.3605.

4-((3-nitro-4-(octyloxysulfinyl)phenyl)ethynyl)phenyl-4-(octyloxy)benzoate (54)

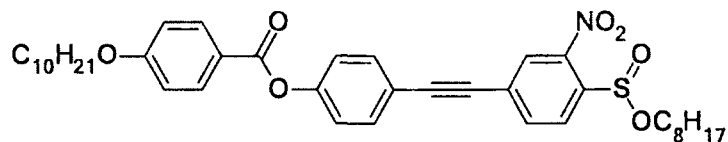
(8n-2N-8p)



L'Octyle de 4-bromo-2-nitrobenzènesulfinate (**17**) (0.600 g, 1.58 mmol, 1.00 équiv.) a été dissout dans de la triéthylamine (8 mL) à température ambiante et le mélange réactionnel a été dégazé (5 fois). L'iodure de cuivre (I) (0.03 mg, 0.16 mmol, 10 mol%) et le tétrakis(triphénylphosphine) de palladium (0) (0.18 g, 0.16 mmol, 10 mol%) ont été ajoutés au milieu réactionnel et celui-ci a été dégazé (5 fois). Le 4-éthynylphenyl 4-(octyloxy)benzoate (**45**) (0.83 g, 2.37 mmol, 1.50 équiv.) a été ensuite ajouté, le milieu réactionnel a été dégazé une dernière fois puis chauffé à reflux pendant 18 h. Le milieu réactionnel a été versé dans une solution d'éther diéthylique et d'acide chlorhydrique 1N (1:1) (50 mL) à 0°C. La phase organique a été lavée avec de l'acide chlorhydrique 1 N (2 × 100 mL) puis avec de l'eau (1 × 100 mL). Les phases aqueuses ont été extraites à l'éther diéthylique (3 × 100 mL). Les phases organiques ont été combinées, séchées avec du sulfate de magnésium anhydre et évaporées sous pression réduite. Le produit brut obtenu a été purifié par chromatographie éclair sur colonne de gel de silice en éluant avec un gradient d'éther diéthylique et d'hexanes (10:90) et (20:80). Un solide cireux jaune (627 mg, 62%) a été obtenu. **Rf** 0.19 (20% l'Éther diéthylique / 80% Hexanes). **RMN** ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 8.34 (s, 1H), 8.24 (d, 1H, *J*_I = 8.1 Hz), 8.14 (d, 2H, *J*_I = 8.9 Hz), 7.98 (dd, 1H, *J*_I = 1.6 Hz, *J*₂ = 8.1 Hz), 7.63 (d, 2H, *J*_I = 8.6 Hz), 7.26 (d, 2H, *J*_I = 8.6 Hz), 6.98 (d, 2H, *J*_I = 8.9 Hz), 4.21-3.90 (m, 4H), 1.89-1.75 (m, 2H), 1.72-1.58 (m, 2H), 1.54-1.16 (m, 20H), 0.96-0.82 (m, 6H). **RMN** ¹³C (75.5 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 164.5, 163.7, 151.9, 145.9, 140.6, 136.8, 133.1, 132.3, 128.5, 127.6, 126.6, 122.3, 120.9, 119.0, 114.4, 93.9, 86.1, 69.6, 68.3, 31.7, 29.8, 29.3, 29.2, 29.0, 25.9, 25.5, 22.6, 14.1. **SMHR** calculée pour C₃₇H₄₅NO₇S: 647.2917, trouvée: 647.2904.

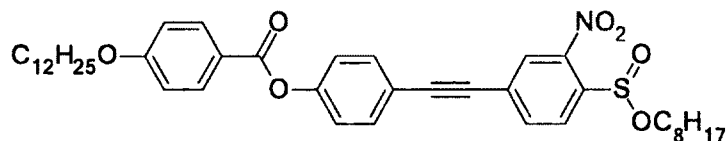
4-((3-nitro-4-(octyloxysulfinyl)phenyl)ethynyl)phenyl-4-(decyloxy)benzoate (**55**)

(10n-2N-8p)



L'Octyle de 4-bromo-2-nitrobenzènesulfinate (**17**) (0.40 g, 1.06 mmol, 1.00 équiv.) a été dissout dans de la triéthylamine (8 mL) à température ambiante et le mélange réactionnel a été dégazé (5 fois). L'iodure de cuivre (I) (0.03 mg, 0.16 mmol, 10 mol%) et le tétrakis(triphénylphosphine) de palladium (**0**) (0.19 g, 0.16 mmol, 10 mol%) ont été ajoutés au milieu réactionnel et celui-ci a été dégazé (5 fois). Le 4-éthynylphenyl 4-(decyloxy)benzoate (**46**) (0.40 g, 1.06 mmol, 1.06 équiv.) a été ensuite ajouté, le milieu réactionnel a été dégazé une dernière fois puis chauffé à reflux pendant 18 h. Le milieu réactionnel a été versé dans une solution d'éther diéthylique et d'acide chlorhydrique 1N (1:1) (50 mL) à 0°C. La phase organique a été lavée avec de l'acide chlorhydrique 1 N (2 × 100 mL) puis avec de l'eau (1 × 100 mL). Les phases aqueuses ont été extraites à l'éther diéthylique (3 × 100 mL). Les phases organiques ont été combinées, séchées avec du sulfate de magnésium anhydre et évaporées sous pression réduite. Le produit brut obtenu a été purifié par chromatographie éclair sur colonne de gel de silice en éluant avec un gradient d'éther diéthylique et d'hexanes (10:90) et (20:80). Un solide cireux jaune (252 mg, 35%) a été obtenu. **Rf** 0.36 (30% l'Éther diéthylique / 70% Hexanes). **RMN** ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 8.35 (s, 1H), 8.24 (d, 1H, *J*_I = 8.2 Hz), 8.15 (d, 2H, *J*_I = 8.6 Hz), 7.98 (d, 1H, *J*_I = 6.5 Hz), 7.63 (d, 2H, *J*_I = 8.6 Hz), 7.28 (s, 2H), 6.98 (d, 2H, *J*_I = 8.9 Hz), 4.20-3.93 (m, 4H), 1.88-1.76 (m, 2H), 1.70-1.59 (m, 2H), 1.51-1.41 (m, 2H), 1.35-1.19 (m, 22H), 0.93-0.81 (m, 6H). **RMN** ¹³C (75.5 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 164.3, 163.7, 151.9, 145.8, 140.6, 136.8, 132.3, 129.1, 126.5, 122.2, 118.9, 114.3, 93.9, 86.1, 69.4, 68.3, 31.9, 29.7, 29.5, 29.3, 29.0, 25.5, 22.6, 14.1. **SMHR** (M+H)⁺ calculée pour C₃₉H₅₀NO₇S: 676.3302, trouvée: 676.3323.

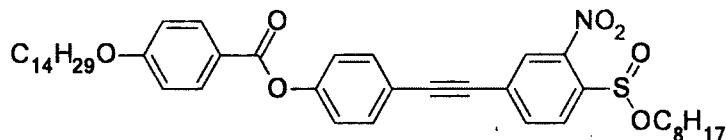
4-((3-nitro-4-(octyloxysulfinyl)phenyl)ethynyl)phenyl-4-(dodecyloxy)benzoate (**56**)

(12n-2N-8p)

L'Octyle de 4-bromo-2-nitrobenzènesulfinate (**17**) (1.03 g, 2.71 mmol, 1.00 équiv.) a été dissout dans de la triéthylamine (30 mL) à température ambiante et le mélange réactionnel a été dégazé (5 fois). L'iodure de cuivre (I) (0.05 g, 0.10 mmol, 10 mol%) et le tétrakis(triphénylphosphine) de palladium (**0**) (0.31 g, 0.10 mmol, 10 mol%) ont été ajoutés au milieu réactionnel et celui-ci a été dégazé (5 fois). Le 4-éthylphenyl 4-(dodecyloxy) benzoate (**47**) (1.10 g, 2.71 mmol, 1.00 équiv.) a été ensuite ajouté, le milieu réactionnel a été dégazé une dernière fois puis chauffé à reflux pendant 18 h. Le milieu réactionnel a été versé dans une solution d'éther diéthylique et d'acide chlorhydrique 1N (1:1) (100 mL) à 0°C. La phase organique a été lavée avec de l'acide chlorhydrique 1 N (2 × 150 mL) puis avec de l'eau (1 × 150 mL). Les phases aqueuses ont été extraites à l'éther diéthylique (3 × 100 mL). Les phases organiques ont été combinées, séchées avec du sulfate de magnésium anhydre et évaporées sous pression réduite. Le produit brut obtenu a été purifié par chromatographie éclair sur colonne de gel de silice en éluant avec un gradient d'éther diéthylique et d'hexanes (10:90) et (30:70). Un solide jaune (1.33 g, 71%) a été obtenu. **Rf** 0.40 (30% l'Éther diéthylique / 70% Hexanes). **RMN** ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 8.33 (s, 1H), 8.23 (d, 1H, *J*_I = 8.2 Hz), 8.13 (d, 2H, *J*_I = 8.8 Hz), 7.97 (dd, 1H, *J*_I = 1.4 Hz, *J*₂ = 8.1 Hz), 7.62 (d, 2H, *J*_I = 8.6 Hz), 7.26 (d, 2H, *J*_I = 8.6 Hz), 6.97 (d, 2H, *J*_I = 8.9 Hz), 4.19-3.89 (m, 4H), 1.87-1.75 (m, 2H), 1.69-1.56 (m, 2H), 1.52-1.15 (m, 28H), 0.93-0.82 (m, 6H). **RMN** ¹³C (75.5 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 164.4, 163.7, 151.9, 149.6, 145.8, 140.6, 136.7, 132.3, 126.6, 122.3, 119.0, 114.4, 110.0, 93.9, 86.1, 69.5, 68.3, 31.9, 31.7, 29.7, 29.6, 29.5, 29.3, 29.0, 25.5, 22.7, 22.6, 14.1. **SMHR** (M+H)⁺ calculée pour C₄₁H₅₄NO₇S: 704.3615, trouvée: 704.3614.

4-((3-nitro-4-(octyloxysulfinyl)phenyl)ethynyl)phenyl-4-(tetradecyloxy)benzoate (57**)**

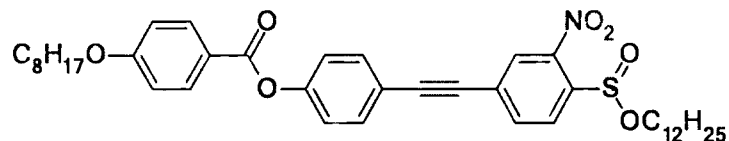
(14n-2N-8p)



L'Octyle de 4-bromo-2-nitrobenzènesulfinate (**17**) (0.27 g, 0.72 mmol, 1.00 équiv.) a été dissout dans de la triéthylamine (5 mL) à température ambiante et le mélange réactionnel a été dégazé (5 fois). L'iodure de cuivre (I) (0.01 g, 0.07 mmol, 10 mol%) et le tétrakis(triphénylphosphine) de palladium (0) (0.08 g, 0.07 mmol, 10 mol%) ont été ajoutés au milieu réactionnel et celui-ci a été dégazé (5 fois). Le 4-éthylphenyl 4-(tetradecyloxy) benzoate (**48**) (0.47 g, 1.08 mmol, 1.00 équiv.) a été ensuite ajouté, le milieu réactionnel a été dégazé une dernière fois puis chauffé à reflux pendant 18 h. Le milieu réactionnel a été versé dans une solution d'éther diéthylique et d'acide chlorhydrique 1N (1:1) (50 mL) à 0°C. La phase organique a été lavée avec de l'acide chlorhydrique 1 N (2 × 100 mL) puis avec de l'eau (1 × 100 mL). Les phases aqueuses ont été extraites à l'éther diéthylique (3 × 100 mL). Les phases organiques ont été combinées, séchées avec du sulfate de magnésium anhydre et évaporées sous pression réduite. Le produit brut obtenu a été purifié par chromatographie éclair sur colonne de gel de silice en éluant avec un gradient d'éther diéthylique et d'hexanes (10:90) et (30:70). Un solide jaune (153 mg, 40%) a été obtenu. **Rf** 0.25 (20% l'Éther diéthylique / 80% Hexanes). **RMN** ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 8.35 (s, 1H), 8.24 (d, 1H, *J*_I = 8.0 Hz), 8.14 (d, 2H, *J*_I = 8.8 Hz), 7.98 (d, 1H, *J*_I = 8.1 Hz), 7.63 (d, 2H, *J*_I = 8.6 Hz), 7.26 (d, 2H, *J*_I = 8.6 Hz), 6.98 (d, 2H, *J*_I = 8.9 Hz), 4.20-3.92 (m, 4H), 1.89-1.77 (m, 2H), 1.71-1.64 (m, 2H), 1.63-1.59 (m, 2H), 1.53-1.21 (m, 30H), 0.93-0.82 (m, 6H). **RMN** ¹³C (75.5 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 164.4, 163.7, 151.9, 145.8, 140.6, 136.8, 133.2, 132.3, 128.5, 127.6, 126.6, 122.3, 120.9, 119.0, 114.3, 93.9, 86.2, 69.5, 68.3, 31.9, 31.7, 29.7, 29.6, 29.4, 25.9, 25.5, 22.7, 22.6, 14.1. **SMHR** (M+H)⁺ calculée pour C₄₃H₅₈NO₇S: 732.3928, trouvée: 732.3915.

4-((3-nitro-4-(dodecyloxysulfinyl)phenyl)ethynyl)phenyl-4-(octyloxy)benzoate (**58**)

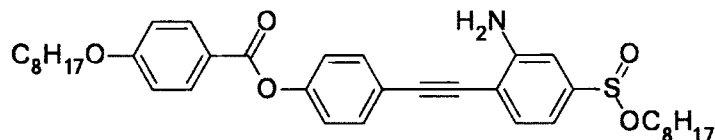
(8n-2N-12p)



Le dodecyle de 4-Bromo-2-nitrobenzènesulfinate (**18**) (0.42 g, 0.95 mmol, 1.00 équiv.) a été dissout dans de la triéthylamine (8 mL) à température ambiante et le mélange réactionnel a été dégazé (5 fois). L'iodure de cuivre (I) (0.02 g, 0.09 mmol, 10 mol%) et le tétrakis(triphénylphosphine) de palladium (0) (0.11 g, 0.09 mmol, 10 mol%) ont été ajoutés au milieu réactionnel et celui-ci a été dégazé (5 fois). Le 4-éthynylphenyl 4-(octyloxy)benzoate (**45**) (0.50 g, 1.43 mmol, 1.50 équiv.) a été ensuite ajouté, le milieu réactionnel a été dégazé une dernière fois puis chauffé à reflux pendant 18 h. Le milieu réactionnel a été versé dans une solution d'éther diéthylique et d'acide chlorhydrique 1N (1:1) (100 mL) à 0°C. La phase organique a été lavée avec de l'acide chlorhydrique 1 N (2 × 50 mL) puis avec de l'eau (1 × 50 mL). Les phases aqueuses ont été extraites à l'éther diéthylique (3 × 100 mL). Les phases organiques ont été combinées, séchées avec du sulfate de magnésium anhydre et évaporées sous pression réduite. Le produit brut obtenu a été purifié à deux reprises par chromatographie éclair sur colonne de gel de silice en éluant avec un gradient d'éther diéthylique et d'hexanes (10:90) et (30:70). Un solide jaune (156 mg, 31%) a été obtenu. **Rf** 0.41 (30% l'Éther diéthylique / 70% Hexanes). **RMN ¹H** (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 8.33 (s, 1H), 8.23 (d, 1H, *J_I* = 8.0 Hz), 8.11 (d, 2H, *J_I* = 8.8 Hz), 7.97 (d, 1H, *J_I* = 9.1 Hz), 7.62 (d, 2H, *J_I* = 8.4 Hz), 7.26 (d, 2H, *J_I* = 8.6 Hz) 6.97 (d, 2H, *J_I* = 8.9 Hz), 4.21-3.90 (m, 4H), 1.90-1.76 (m, 2H), 1.70-1.59 (m, 2H), 1.54-1.17 (m, 28H), 0.94-0.81 (m, 6H). **RMN ¹³C** (75.5 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 164.5, 163.7, 151.9, 145.8, 140.6, 136.8, 133.2, 132.3, 128.5, 127.6, 126.6, 122.3, 120.9, 119.0, 114.3, 93.9, 86.2, 69.6, 68.3, 31.9, 31.7, 29.7, 29.6, 29.4, 29.2, 25.9, 25.5, 22.7, 22.6, 14.1. **SMHR** (M+H)⁺ calculée pour C₄₁H₅₄NO₇S: 704.3615, trouvée: 704.3592.

4-((2-amino-4-(octyloxysulfinyl)phenyl)ethyl)phenyl 4-(octyloxy)benzoate (62)

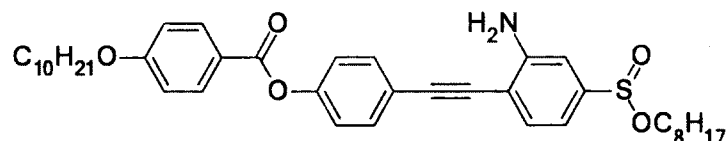
(8n-3A-8p)



Le 4-((2-amino-4-(octyloxysulfinyl)phenyl)ethynyl)phenyl-4-(octyloxy)benzoate (**49**) (0.05 g, 0.08 mmol, 1.00 équiv.) a été dissout dans l'éthanol (5 mL) et l'acide acétique (0.10 mL) et le mélange réactionnel a été chauffé à reflux. La poudre de fer (0) (0.03 g, 0.56 mmol, 7.00 équiv.) et le trichlorure de fer hydraté (4.00 mg, 0.015 mmol, 0.19 équiv.) sont ajoutés au milieu. Le mélange réactionnel a été agité 3 h à 72 °C. Le mélange a été ensuite filtré sur Célite® et de l'eau (50 mL) a été ajoutée au filtrat. La phase aqueuse a été extraite avec du dichlorométhane (3 × 50 mL). Les fractions organiques ont été combinées, séchées avec du sulfate de magnésium anhydre et évaporées sous pression réduite. Le produit brut obtenu a été purifié par chromatographie éclair sur colonne de gel de silice en éluant avec un gradient un mélange d'éther diéthylique et d'hexanes (30:70, 50:50, contenant 2% de triéthylamine). Un solide cireux jaunâtre (37 mg, 77%) a été obtenu. **Rf** 0.11 (50% Éther diéthylique / 50% Hexanes). **RMN ¹H** (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 8.13 (d, 2H, *J*₁ = 8.8 Hz), 7.58 (d, 2H, *J*₁ = 8.7 Hz), 7.49 (d, 1H, *J*₁ = 8.0 Hz), 7.23 (d, 2H, *J*₁ = 8.7 Hz), 7.08 (s, 1H), 6.97 (d, 3H, *J*₁ = 9.2 Hz), 4.54 (s, 2H), 4.08-3.97 (m, 3H), 3.60 (dt, 1H, *J*₁ = 6.6 Hz, *J*₂ = 9.8 Hz), 1.88-1.76 (m, 2H), 1.69-1.56 (m, 2H), 1.52-1.16 (m, 20H), 0.88 (d, 6H, *J*₁ = 6.7 Hz). **RMN ¹³C** (75.5 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 164.6, 163.7, 151.3, 148.2, 145.5, 132.7, 132.3, 122.1, 121.1, 120.1, 114.3, 114.2, 111.1, 110.3, 110.1, 96.1, 84.8, 68.3, 64.5, 31.7, 29.6, 29.3, 29.2, 29.0, 25.9, 25.7, 22.6, 14.1. **SMHR** (M+H)⁺ calculée pour C₃₇H₄₈NO₅S: 618.3247, trouvée: 618.3249.

4-((2-amino-4-(octyloxysulfinyl)phenyl)ethyl)phenyl 4-(decyloxy)benzoate (**63**)

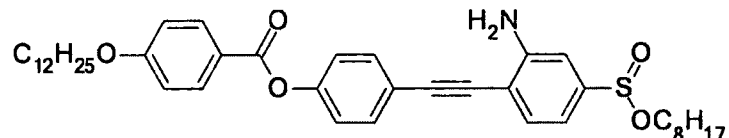
(10n-3A-8p)



Le 4-((2-amino-4-(octyloxysulfinyl)phenyl)ethynyl)phenyl-4-(decyloxy)benzoate (**50**) (0.36 g, 0.53 mmol, 1.00 équiv.) a été dissout dans l'éthanol (15 mL) et l'acide acétique (0.50 mL) et le mélange réactionnel a été chauffé à reflux. La poudre de fer (0) (0.22 g, 3.89 mmol, 7.34 équiv.) et le trichlorure de fer hydraté (30.0 mg, 0.11 mmol, 0.20 équiv.) sont ajoutés au milieu. Le mélange réactionnel a été agité 3 h à 72 °C. Le mélange a été ensuite filtré sur Célite® et de l'eau (100 mL) a été ajoutée au filtrat. La phase aqueuse a été extraite avec du dichlorométhane (3 × 100 mL). Les fractions organiques ont été combinées, séchées avec du sulfate de magnésium anhydre et évaporées sous pression réduite. Le produit brut obtenu a été purifié par chromatographie éclair sur colonne de gel de silice en éluant avec un mélange d'éther diéthylique et d'hexanes (30:70, contenant 2% de triéthylamine). Un solide cireux jaunâtre (189 mg, 55%) a été obtenu. **R_f** 0.09 (50% Éther diéthylique / 50% Hexanes). **RMN ¹H** (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 8.12 (d, 2H, *J_I* = 8.8 Hz), 7.56 (d, 2H, *J_I* = 8.6 Hz), 7.47 (d, 1H, *J_I* = 8.0 Hz), 7.21 (d, 2H, *J_I* = 8.7 Hz), 6.96 (dd, 3H, *J_I* = 2.9 Hz, *J₂* = 8.5 Hz), 4.64 (s, 2H), 4.01 (q, 3H, *J_I* = 6.8 Hz, *J₂* = 7.1 Hz), 3.58 (dt, 1H, *J_I* = 6.6 Hz, *J₃* = 9.8 Hz), 1.87-1.74 (m, 2H), 1.67-1.54 (m, 2H), 1.52-1.40 (m, 2H), 1.39-1.17 (m, 22H), 0.93-0.81 (m, 6H). **RMN ¹³C** (75.5 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 164.5, 163.7, 151.2, 148.5, 145.3, 132.7, 132.6, 132.3, 122.1, 121.0, 120.2, 114.3, 114.0, 110.9, 110.3, 110.0, 96.0, 84.9, 68.3, 64.4, 31.9, 29.6, 29.5, 29.3, 29.1, 25.7, 22.7, 14.1. **SMHR** (M+H)⁺ calculée pour C₃₉H₅₂NO₅S: 646.3560, trouvée: 646.3564.

4-((2-amino-4-(octyloxysulfinyl)phenyl)ethyl)phenyl 4-(dodecyloxy)benzoate (**60**)

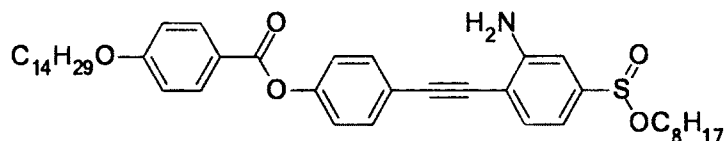
(12n-3A-8p)



Le 4-((2-amino-4-(octyloxysulfinyl)phenyl)ethynyl)phenyl 4-(dodecyloxy)benzoate (**51**) (0.50g, 0.71 mmol, 1.00 équiv.) a été dissout dans l'éthanol (15 mL) et l'acide acétique (0.35 mL) et le mélange réactionnel a été chauffé à reflux. La poudre de fer (0) (0.29g, 7.30 mmol, 7.31 équiv.) et le trichlorure de fer hydraté (40.0 mg, 0.14 mmol, 0.20 équiv.) sont ajoutés au milieu. Le mélange réactionnel a été agité 3 h à 72 °C. Le mélange a été ensuite filtré sur Célite® et de l'eau (50 mL) a été ajoutée au filtrat. La phase aqueuse a été extraite avec du dichlorométhane (3 × 100 mL). Les fractions organiques ont été combinées, séchées avec du sulfate de magnésium anhydre et évaporées sous pression réduite. Le produit brut obtenu a été purifié par chromatographie éclair sur colonne de gel de silice en éluant avec un mélange d'éther diéthylique et d'hexanes (10:90, contenant 2% de triéthylamine). Un solide cireux jaune (361 mg, 75%) a été obtenu. **Rf** 0.27 (50% Éther diéthylique / 50% Hexanes). **RMN ¹H** (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 8.12 (d, 2H, *J*₁ = 8.9 Hz), 7.56 (d, 2H, *J*₁ = 8.6 Hz), 7.45 (s, 1H), 7.21 (d, 2H, *J*₁ = 8.6 Hz), 7.10 (s, 1H), 6.95 (dd, 3H, *J*₁ = 4.4 Hz, *J*₂ = 7.6 Hz), 4.66 (s, 2H), 4.08-3.94 (m, 3H), 3.63-3.51 (m, 1H), 1.87-1.73 (m, 2H), 1.66-1.53 (m, 2H), 1.50-1.15 (m, 28H), 0.94-0.78 (m, 6H). **RMN ¹³C** (75.5 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 164.6, 163.7, 151.2, 148.5, 145.4, 132.7, 132.3, 122.1, 121.0, 120.1, 114.3, 113.9, 110.9, 110.3, 110.1, 96.0, 84.9, 68.3, 64.4, 31.9, 31.7, 29.6, 29.4, 29.1, 25.7, 22.7, 22.6, 14.1. **SMHR** (M+H)⁺ calculée pour C₄₁H₅₆NO₅S: 674.3873, trouvée: 674.3876.

4-((2-amino-4-(octyloxysulfinyl)phenyl)ethyl)phenyl 4-(tetradecyloxy)benzoate (**64**)

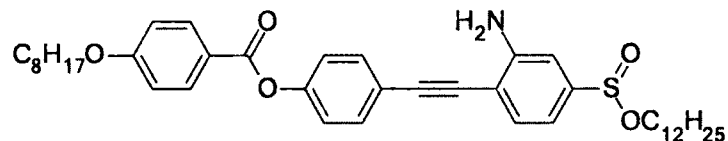
(14n-3A-8p)



Le 4-((2-amino-4-(dodecyloxysulfinyl)phenyl)ethynyl)phenyl 4-(octyloxy)benzoate (**52**) (0.22 g, 0.30 mmol, 1.00 équiv.) a été dissout dans l'éthanol (10 mL) et l'acide acétique (0.4 mL) et le mélange réactionnel a été chauffé à reflux. La poudre de fer (0) (0.12 g, 2.16 mmol, 7.20 équiv.) et le trichlorure de fer hydraté (16.0 mg, 0.06 mmol, 0.20 équiv.) sont ajoutés au milieu. Le mélange réactionnel a été agité 3 h à 72 °C. Le mélange a été ensuite filtré sur Célite® et de l'eau (100 mL) a été ajoutée au filtrat. La phase aqueuse a été extraite avec du dichlorométhane (3 × 100 mL). Les fractions organiques ont été combinées, séchées avec du sulfate de magnésium anhydre et évaporées sous pression réduite. Le produit brut obtenu a été purifié par chromatographie éclair sur colonne de gel de silice en éluant avec un gradient d'éther diéthylique et d'hexanes (30:70, 50:50, contenant 2% de triéthylamine). Un solide cireux blanc (138 mg, 66%) a été obtenu. **Rf** 0.11 (50% Éther diéthylique / 50% Hexanes). **RMN ¹H** (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 8.13 (d, 2H, *J*_I = 8.8 Hz), 7.57 (d, 2H, *J*_I = 8.6 Hz), 7.47 (d, 1H, *J*_I = 8.0 Hz), 7.22 (d, 2H, *J*_I = 8.7 Hz), 7.10 (s, 1H), 6.96 (d, 3H, *J*_I = 8.9 Hz), 4.61 (s, 2H), 4.07-3.96 (m, 3H), 3.59 (dt, 1H, *J*_I = 6.6 Hz, *J*₂ = 9.7 Hz), 1.88-1.74 (m, 2H), 1.67-1.56 (m, 2H), 1.51-1.16 (m, 32H), 0.92-0.84 (m, 6H). **RMN ¹³C** (75.5 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 164.6, 163.7, 151.3, 148.4, 145.4, 132.8, 132.3, 122.1, 121.1, 120.1, 114.3, 114.0, 111.0, 110.3, 110.1, 96.0, 84.9, 68.3, 64.4, 31.9, 31.7, 29.6, 29.3, 29.1, 25.9, 25.7, 22.6, 14.1. **SMHR** (M+H)⁺ calculée pour C₄₃H₆₀NO₅S: 702.4186, trouvée: 702.4191.

4-((2-amino-4-(dodecyloxysulfinyl)phenyl)ethyl)phenyl 4-(octyloxy)benzoate (**43**)

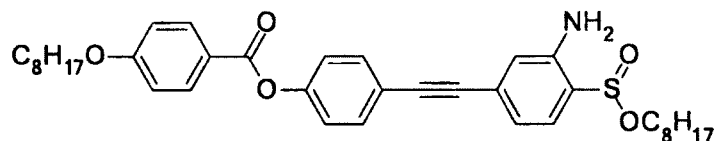
(8n-3A-12p)



Le 4-((2-amino-4-(octyloxysulfinyl)phenyl)ethynyl)phenyl 4-(octyloxy)benzoate (**53**) (0.17 g, 0.24 mmol, 1.00 équiv.) a été dissout dans l'éthanol (7 mL) et l'acide acétique (0.3 mL) et le mélange réactionnel a été chauffé à reflux. La poudre de fer (0) (0.09 g, 1.76 mmol, 7.30 équiv.) et le trichlorure de fer hydraté (13.0 mg, 0.05 mmol, 0.20 équiv.) sont ajoutés au milieu. Le mélange réactionnel a été agité 3 h à 72 °C. Le mélange a été ensuite filtré sur Célite® et de l'eau (100 mL) a été ajoutée au filtrat. La phase aqueuse a été extraite avec du dichlorométhane (3 × 100 mL). Les fractions organiques ont été combinées, séchées avec du sulfate de magnésium anhydre et évaporées sous pression réduite. Le produit brut obtenu a été purifié par chromatographie éclair sur colonne de gel de silice en éluant avec un gradient d'éther diéthylique et d'hexanes (30:70, 50:50, contenant 2% de triéthylamine). Un solide cireux blanc (116 mg, 72%) a été obtenu. **R_f** 0.17 (50% Éther diéthylique / 50% Hexanes). **RMN ¹H** (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 8.13 (d, 2H, *J_I* = 8.8 Hz), 7.58 (d, 2H, *J_I* = 8.6 Hz), 7.48 (d, 1H, *J_I* = 7.9 Hz), 7.22 (d, 2H, *J_I* = 8.6 Hz), 7.09 (s, 1H), 6.97 (d, 3H, *J_I* = 8.9 Hz), 4.59 (s, 2H), 4.10-3.93 (m, 3H), 3.67-3.50 (m, 1H), 1.92-1.73 (m, 2H), 1.68-1.55 (m, 2H), 1.52-1.05 (m, 29H), 0.93-0.79 (m, 6H). **RMN ¹³C** (75.5 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 164.6, 163.7, 151.3, 148.3, 145.4, 132.7, 132.3, 122.1, 121.1, 120.1, 114.3, 114.0, 111.1, 110.3, 110.1, 96.0, 84.9, 68.3, 64.5, 31.9, 31.8, 29.6, 29.5, 29.3, 29.1, 25.9, 25.7, 22.6, 14.1. **SMHR** (M+H)⁺ calculée pour C₄₁H₅₆NO₅S: 674.3873, trouvée: 674.3855.

4-((3-amino-4-(octyloxysulfinyl)phenyl)ethyl)phenyl 4-(octyloxy)benzoate (**66**)

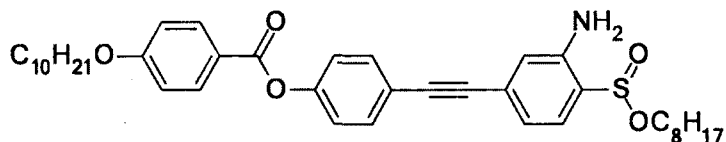
(8n-2A-8p)



Le 4-((3-amino-4-(octyloxysulfinyl)phenyl)ethynyl)phenyl 4-(octyloxy)benzoate (**54**) (0.30 g, 0.46 mmol, 1.00 équiv.) a été dissout dans l'éthanol (10 mL) et l'acide acétique (0.5 mL) et le mélange réactionnel a été chauffé à reflux. La poudre de fer (0) (0.18 g, 3.38 mmol, 7.30 équiv.) et le trichlorure de fer hydraté (20.0 mg, 0.09 mmol, 0.20 équiv.) sont ajoutés au milieu. Le mélange réactionnel a été agité 3 h à 72 °C. Le mélange a été ensuite filtré sur Célite® et de l'eau (50 mL) a été ajoutée au filtrat. La phase aqueuse a été extraite avec du dichlorométhane (3 × 100 mL). Les fractions organiques ont été combinées, séchées avec du sulfate de magnésium anhydre et évaporées sous pression réduite. Le produit brut obtenu a été purifié par chromatographie éclair sur colonne de gel de silice en éluant avec un gradient d'éther diéthylique et d'hexanes (10:90 à 50:50, contenant 2% de triéthylamine). Un solide jaune pâle (164 mg, 57%) a été obtenu. **Rf** 0.2 (50% Éther diéthylique / 50% Hexanes). **RMN ¹H** (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 8.13 (d, 2H, *J*_I = 8.8 Hz), 7.56 (d, 2H, *J*_I = 8.7 Hz), 7.37 (d, 1H, *J*_I = 8.0 Hz), 7.21 (d, 2H, *J*_I = 8.6 Hz), 6.98-6.92 (m, 2H), 6.84 (s, 1H), 4.96 (s, 2H), 4.20-3.99 (m, 3H), 3.78-3.67 (m, 1H), 1.88-1.75 (m, 2H), 1.72-1.58 (m, 2H), 1.54-1.19 (m, 21H), 0.93-0.83 (m, 6H). **RMN ¹³C** (75.5 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 164.6, 163.7, 151.2, 146.4, 132.9, 132.6, 132.3, 127.8, 127.4, 124.6, 122.0, 121.1, 120.6, 120.2, 119.8, 114.3, 112.9, 90.5, 88.5, 68.3, 65.1, 31.8, 29.7, 29.3, 29.2, 29.1, 25.9, 25.7, 22.6, 14.1.

4-((3-amino-4-(octyloxysulfinyl)phenyl)ethyl)phenyl 4-(decyloxy)benzoate (**67**)

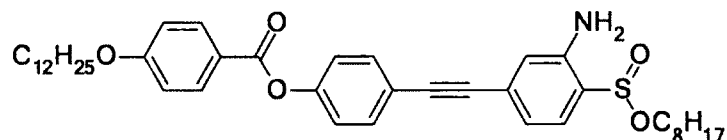
(10n-2A-8p)



Le 4-((3-amino-4-(octyloxysulfinyl)phenyl)ethynyl)phenyl 4-(decyloxy)benzoate (**55**) (0.26 g, 0.38 mmol, 1.00 équiv.) a été dissout dans l'éthanol (10 mL) et l'acide acétique (0.4 mL) et le mélange réactionnel a été chauffé à reflux. La poudre de fer (0) (0.16 g, 2.83 mmol, 7.44 équiv.) et le trichlorure de fer hydraté (20.0 mg, 0.07 mmol, 0.18 équiv.) sont ajoutés au milieu. Le mélange réactionnel a été agité 3 h à 72 °C. Le mélange a été ensuite filtré sur Célite® et de l'eau (50 mL) a été ajoutée au filtrat. La phase aqueuse a été extraite avec du dichlorométhane (3 × 100 mL). Les fractions organiques ont été combinées, séchées avec du sulfate de magnésium anhydre et évaporées sous pression réduite. Le produit brut obtenu a été purifié par chromatographie éclair sur colonne de gel de silice en éluant avec un gradient d'éther diéthylique et d'hexanes (10:90 à 50:50, contenant 2% de triéthylamine). Un solide blanc (100 mg, 41%) a été obtenu. **Rf** 0.1 (50% Éther diéthylique / 50% Hexanes). **RMN** ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 8.13 (d, 2H, *J*_I = 8.5 Hz), 7.56 (d, 2H, *J*_I = 8.6 Hz), 7.37 (d, 1H, *J*_I = 8.0 Hz), 7.21 (d, 2H, *J*_I = 8.6 Hz), 6.95 (dd, 2H, *J*_I = 5.8 Hz, *J*₂ = 8.3 Hz), 6.84 (s, 1H), 4.96 (s, 2H), 4.16-3.98 (m, 3H), 3.73 (dt, 1H, *J*_I = 6.5 Hz, *J*₂ = 9.8 Hz), 1.88-1.75 (m, 2H), 1.71-1.59 (m, 2H), 1.53-1.41 (m, 2H), 1.39-1.16 (m, 23H), 0.94-0.82 (m, 6H). **RMN** ¹³C (75.5 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 164.5, 163.7, 151.2, 146.4, 132.8, 132.3, 127.3, 124.6, 122.0, 120.2, 119.8, 114.3, 110.1, 90.5, 88.5, 68.3, 65.1, 31.9, 31.7, 29.6, 29.5, 29.3, 25.7, 22.6, 14.1. **SMHR** (M+H)⁺ calculée pour C₃₉H₅₂NO₅S: 646.3560, trouvée: 646.3567.

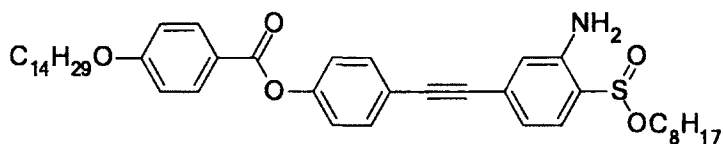
4-((3-amino-4-(octyloxysulfinyl)phenyl)ethyl)phenyl 4-(dodecyloxy)benzoate (**61**)

(12n-2A-8p)



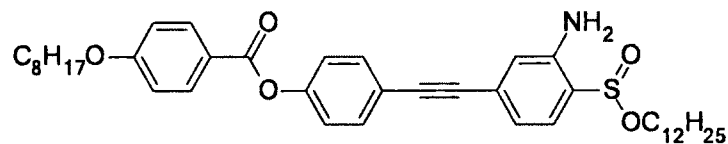
Le 4-((3-amino-4-(octyloxysulfinyl)phenyl)ethynyl)phenyl 4-(dodecyloxy)benzoate (**56**) (0.75 g, 1.06 mmol, 1.00 équiv.) a été dissout dans l'éthanol (25 mL) et l'acide acétique (1 mL) et le mélange réactionnel a été chauffé à reflux. La poudre de fer (0) (0.44 g, 7.77 mmol, 7.33 équiv.) et le trichlorure de fer hydraté (60.0 mg, 0.12 mmol, 0.18 équiv.) sont ajoutés au milieu. Le mélange réactionnel a été agité 3 h à 72 °C. Le mélange a été ensuite filtré sur Célite® et de l'eau (100 mL) a été ajoutée au filtrat. La phase aqueuse a été extraite avec du dichlorométhane (3 × 100 mL). Les fractions organiques ont été combinées, séchées avec du sulfate de magnésium anhydre et évaporées sous pression réduite. Le produit brut obtenu a été purifié par chromatographie éclair sur colonne de gel de silice en éluant avec un mélange d'éther diéthylique et d'hexanes (10:90, contenant 2% de triéthylamine). Un solide blanc jaunâtre (259 mg, 36%) a été obtenu. **Rf** 0.32 (50% Éther diéthylique / 50% Hexanes). **RMN ¹H** (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 8.12 (d, 2H, *J*_I = 8.5 Hz), 7.55 (d, 2H, *J*_I = 8.3 Hz), 7.36 (d, 1H, *J*_I = 8.0 Hz), 7.20 (d, 2H, *J*_I = 8.3 Hz), 6.94 (t, 3H, *J*_I = 7.4 Hz), 6.82 (s, 1H), 4.99 (s, 2H), 4.15-3.95 (m, 3H), 3.72 (dd, 1H, *J*_I = 7.9 Hz, *J*₂ = 14.7 Hz), 1.89-1.74 (m, 2H), 1.70-1.56 (m, 2H), 1.52-1.17 (m, 28H), 0.93-0.82 (m, 6H). **RMN ¹³C** (75.5 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 164.6, 163.6, 151.2, 146.4, 132.8, 132.3, 127.3, 124.6, 120.2, 119.8, 114.3, 110.1, 90.5, 88.5, 68.3, 65.0, 31.7, 29.6, 29.4, 29.0, 25.7, 22.7, 14.1. **SMHR** (M+H)⁺ calculée pour C₄₁H₅₆NO₅S: 674.3873, trouvée: 674.3865.

4-((3-amino-4-(octyloxysulfinyl)phenyl)ethyl)phenyl 4-(tetradecyloxy)benzoate (**68**)
(14n-2A-8p)



Le 4-((3-amino-4-(octyloxysulfinyl)phenyl)ethynyl)phenyl 4-(tetradecyloxy)benzoate (**57**) (0.10 g, 0.14 mmol, 1.00 équiv.) a été dissout dans l'éthanol (7 mL) et l'acide acétique (0.3 mL) et le mélange réactionnel a été chauffé à reflux. La poudre de fer (0) (0.06g, 0.99 mmol, 7.30 équiv.) et le trichlorure de fer hydraté (10.0 mg, 0.03 mmol, 0.20 équiv.) sont ajoutés au milieu. Le mélange réactionnel a été agité 3 h à 72 °C. Le mélange a été ensuite filtré sur Célite® et de l'eau (50 mL) a été ajoutée au filtrat. La phase aqueuse a été extraite avec du dichlorométhane (3 × 100 mL). Les fractions organiques ont été combinées, séchées avec du sulfate de magnésium anhydre et évaporées sous pression réduite. Le produit brut obtenu a été purifié par chromatographie éclair sur colonne de gel de silice en éluant avec un mélange d'éther diéthylique et d'hexanes (10:90, contenant 2% de triéthylamine). Un solide blanc jaunâtre (42 mg, 44%) a été obtenu. **Rf** 0.15 (50% Éther diéthylique / 50% Hexanes). **RMN ¹H** (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 8.13 (d, 2H, *J*_I = 8.9 Hz), 7.57 (d, 2H, *J*_I = 8.6 Hz), 7.37 (d, 1H, *J*_I = 8.1 Hz), 7.22 (d, 2H, *J*_I = 8.7 Hz), 6.96 (dd, 3H, *J*_I = 5.8 Hz, *J*₂ = 7.7 Hz), 6.84 (s, 1H), 4.95 (s, 2H), 4.17-3.99 (m, 3H), 3.80-3.68 (m, 1H), 1.89-1.76 (m, 2H), 1.71-1.59 (m, 2H), 1.54-1.19 (m, 32H), 0.94-0.82 (m, 6H). **RMN ¹³C** (75.5 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 164.6, 163.6, 151.2, 146.4, 132.9, 132.3, 127.9, 127.4, 124.6, 122.0, 121.1, 120.6, 120.2, 114.3, 110.1, 90.5, 88.4, 68.3, 65.2, 31.9, 29.7, 29.4, 25.9, 25.7, 22.7, 14.1.

4-((3-amino-4-(dodecyloxysulfinyl)phenyl)ethyl)phenyl 4-(octyloxy)benzoate (**69**)
(**8n-2A-12p**)



Le 4-((3-nitro-4-(dodecyloxysulfinyl)phenyl)ethynyl)phenyl-4-(octyloxy)benzoate (**58**) (0.20 g, 0.28 mmol, 1.00 équiv.) a été dissout dans l'éthanol (8 mL) et l'acide acétique (0.4 mL) et le mélange réactionnel a été chauffé à reflux. La poudre de fer (0) (0.12 g, 2.07 mmol, 7.30 équiv.) et le trichlorure de fer hydraté (16.0 mg, 0.06 mmol, 0.20 équiv.) sont ajoutés au milieu. Le mélange réactionnel a été agité 3 h à 72 °C. Le mélange a été ensuite filtré sur Célite® et de l'eau (100 mL) a été ajoutée au filtrat. La phase aqueuse a été extraite avec du dichlorométhane (3 × 100 mL). Les fractions organiques ont été combinées, séchées avec du sulfate de magnésium anhydre et évaporées sous pression réduite. Le produit brut obtenu a été purifié par chromatographie éclair sur colonne de gel de silice en éluant avec un gradient d'éther diéthylique et d'hexanes (20:80 à 50:50, contenant 2% de triéthylamine). Un solide blanc jaunâtre (98 mg, 52%) a été obtenu. **Rf** 0.26 (50% Éther diéthylique / 50% Hexanes). **RMN ¹H** (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 8.13 (d, 2H, *J*_I = 8.7 Hz), 7.57 (d, 2H, *J*_I = 8.6 Hz), 7.37 (d, 1H, *J*_I = 8.0 Hz), 7.22 (d, 2H, *J*_I = 8.6 Hz), 6.96 (t, 3H, *J*_I = 7.6 Hz), 6.84 (s, 1H), 4.96 (s, 2H), 4.17-3.97 (m, 3H), 3.78-3.69 (m, 1H), 1.88-1.75 (m, 2H), 1.71-1.56 (m, 2H), 1.52-1.10 (m, 28H), 0.94-0.82 (m, 6H). **RMN ¹³C** (75.5 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 164.6, 163.6, 151.2, 146.4, 132.9, 132.3, 127.8, 127.4, 124.6, 122.0, 121.1, 120.6, 120.2, 119.8, 114.3, 112.9, 110.1, 90.5, 88.4, 68.3, 65.1, 31.9, 31.8, 29.6, 29.3, 29.2, 29.1, 25.9, 25.7, 22.7, 14.1. **SMHR** (M+H)⁺ calculée pour C₄₁H₅₆NO₅S: 674.3873, trouvée: 674.3865.

RÉFÉRENCES ET NOTES

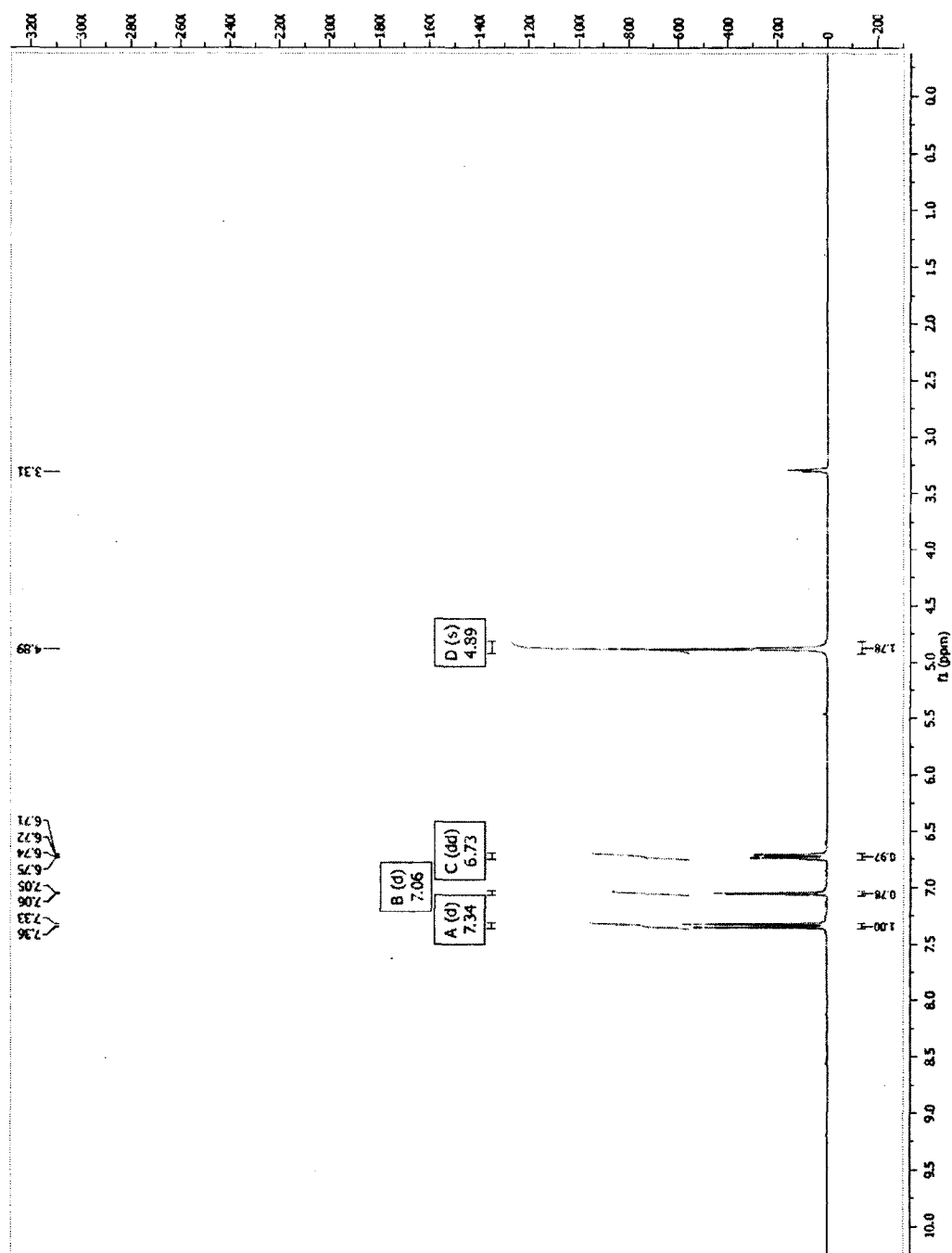
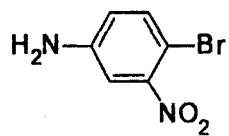
- ¹ *Les cristaux liquides*; Oswald, Patrick; Gordon and Breach, France, 2000, 36 pages.
- ² Reinitzer, F. *Liq. Cryst.* **1889**, 5, 7.
- ³ Lehmann, O. *Zs. Phys. Ch.* **1889**, 4, 462.
- ⁴ Kelker, H. *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.* **1973**, 21, 1-48
- ⁵ Friedel, G. *Annales de Physique* **1922**, 18, 273.
- ⁶ Meyer, R. B.; Liébert, L.; Strzelecki; Keller, P. *J. Phys. Lett.* **1975**, 36, L69.
- ⁷ Wulf, A. *Phys. Rev.A.* **1973**, 11, 36-37.
- ⁸ McMillan, W. L. *Phys. Rev.A.* **1973**, 8, 1921.
- ⁹ Vad Der Meer, B. W.; Vertogen, G. *Journal de Physique, Colloque* **1979**, 3, 223.
- ¹⁰ Govind, A. S.; Madhusudana, N.V. *Eur. Phys. J. E.* **2002**, 9, 107.
- ¹¹ Walba, D. M.; Ros, M. B.; Sierra, T.; Rego, J. A.; Clark, N. A.; Shao, R.; Wand, M. D.; Vohra, R. T.; Arnett, K. E.; Velsco, S. P. *Ferroelectrics* **1991**, 121, 247.
- ¹² Schmitt, K.; Herr, R. P.; Schadt, M.; Buchecker, R.; Chen, X. H.; Benecke, C. *Liq. Cryst.* **1993**, 14, 1735.
- ¹³ Zhang, Y.; Martinez-Perdiguerro, J.; Baumeister, U.; Walker, C.; Etxebarria, J.; Prehm, M.; Ortega, J.; Tschierske, C.; O'Callaghan, M. J.; Harant, A.; Handschy, *JACS* **2009**, 131, 18386.
- ¹⁴ Soldera, A.; Théberge, R. *Liq. Cryst.* **2003**, 30, 1251-1254.
- ¹⁵ Perreault, F.; Champagne, B.; Soldera, A. *Chem. Phys. Lett.* **2008**, 440, 116.
- ¹⁶ *Les cristaux liquide*; Oswald, Patrick; Gordon and Breach, France, 2000, 55 pages.
- ¹⁷ Goodby, J. W. *Liq. Cryst. Phase Transitions*, <http://www.yorklc.com/docs/pdf/LCM.pdf>
- ¹⁸ Zysman-Colman, E. [http:// pages.usherbrooke.ca/ezysmancolman/research_fr.php](http://pages.usherbrooke.ca/ezysmancolman/research_fr.php)
- ¹⁹ Sackmann, H.; Demus, D. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1966**, 2, 81.
- ²⁰ *Smectic Liquid Crystals*; Gray, G. W.; Goodby, J. W. G; Leonard Hill, London, 1984.
- ²¹ Vadnais, R. *Mémoire de maîtrise*, Université de Sherbrooke, 2007, 61 pages.
- ²² *Liquid Crystals* ; Neubert, M.E. ; S. Kumar Editor, Cambridge Université Press, UK, 2001.
- ²³ Gray, G. W.; Mosley, A. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1976**, 37, 213-231.
- ²⁴ Byron, D. J.; Keating, D.A.; O'Neil, M.T.; Wilson, R. C.; Goodby, J. W.; Gray, G. W. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1980**, 58, 179.
- ²⁵ Seto, K.; Shimojitotsyo, H.; Imazaki, H. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1990**, 182b, 351-356.
- ²⁶ Beaudoin, M. A. *Mémoire de maîtrise*, Université de Sherbrooke, 2006, 29 pages.
- ²⁷ Goodby, J. W.; Gray, G.W.; McDonnell, D.G. S. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1977**, 34, 183.

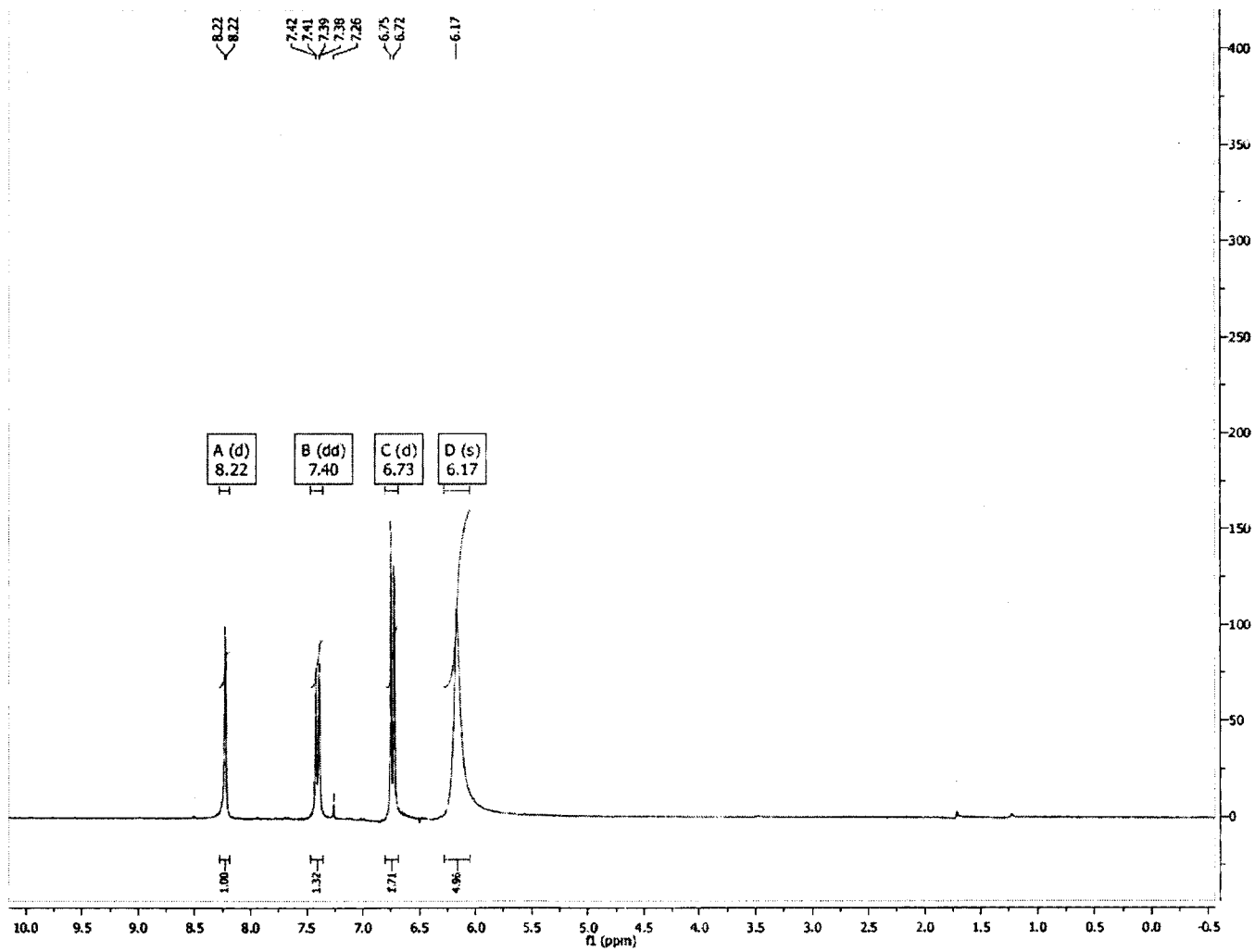
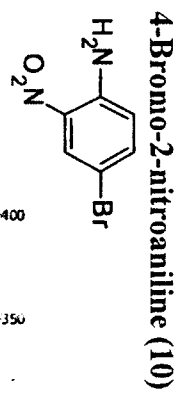
-
- ²⁸ Gray, G. W.; Harrison K. J.; Nash, J. A. *Electron. Lett.* **1973**, *9*, 130-131.
- ²⁹ Cherbaoui, S. M. Z. *Thèse de doctorat*, Université Louis Pasteur de Strasbourg, 1993.
- ³⁰ Clark, N.A.; Lagerwall, S.T. *Appl. Phys. Lett.* **1980**, *36*, 899.
- ³¹ Franken, P. A.; Hill, A. E.; Peters, C. W.; Weinreich, G. *Phys. Rev. Lett.* **1961**, *7*, 118.
- ³² *Properties of Materials*; White, M. A.; Oxford University Press, USA, 1999, 83 pages.
- ³³ Zyss, J.; Ledoux, I. *L'Écho des recherches* **1987**, *127*, 19-30.
- ³⁴ Clark, N. A.; Lagerwall, S. T. *Appl. Phys. Lett.* **1980**, *36*, 899.
- ³⁵ Fernández, I.; Khier, N.; Llera, J. M.; Alcudia, F. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 6789.
- ³⁶ Sura, T. P.; Ramana, M. M. V.; Kudav, N. A. *Synth. Commun.* **1988**, *18*, 2161.
- ³⁷ Zysman-Colman, E.; Arias, K.; Siegel, J. S.; *Can. J. Chem.* **2009**, *87*, 440-447.
- ³⁸ Hogan, P. J.; Cox, B. G. *Org. Proces. Res. Dev.* **2009**, *13*, 875-879.
- ³⁹ Lee, C.; Field, L. *Synthesis* **1990**, *5*, 391-397.
- ⁴⁰ Neises, B.; Steglich, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1978**, *17*, 522-524.
- ⁴¹ Gabriele, B.; Salemo, G.; Veltri, L.; Costa, M.; Massera, C. *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, *24*, 4607.
- ⁴² Moroni, M.; Le Moine, J.; Pham, T. A.; Bigot, J. Y. *Macromolecules* **1997**, *30*, 1964-1972.
- ⁴³ Chen, X. H.; Herr, R. P.; Schmitt, K.; Buchecker, R. *Liq. Cryst.* **1996**, *20*, 125-138.
- ⁴⁴ Groweiss, A. *Org. Proces. Res. Dev.* **2000**, *4*, 30-33.
- ⁴⁵ Duan, J.; Znan, L.H.; Dolbier, W.R. *Synlett* **1999**, *8*, 1245-1246.
- ⁴⁶ Surya Prakash, G. K.; Mathew, T.; Panja, C.; Olah, G. A. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 5847-5850.
- ⁴⁷ *Strategic applications of named reaction in organic synthesis*; Kürti, L.; Czako, B.; Elsevier Academic Press, USA, 2005, 424-425.
- ⁴⁸ *In Inorganic Syntheses* ; Coulson, D. R.; Satek, L. C.; Grim, S. O.; Cotton, F. A, 2007, 121 pages.
- ⁴⁹ Billingsley, K. L.; Anderson, K. W.; Buchwald, S. L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3484-3488.
- ⁵⁰ Ahmed, M. S. M.; Mori, A. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *60*, 9977-9983.
- ⁵¹ Agrawal, A.; Tratnyek, P.G. *Environ. Sci. Technol.* **1996**, *30*, 153-160.
- ⁵² *Principes d'analyse instrumentale*; Skoog, A. D.; Holler, F. J.; Nieman, T. A.; De Boeck, Belgique, 2003, 768-771.
- ⁵³ <http://www.olympusmicro.com/primer/lightandcolor/birefringence.html>
- ⁵⁴ Gitzhofer, F. *Notes de cours : Technique de caractérisation des matériaux-GCH-740I*, Université de Sherbrooke, 2009, 3.24 pages.
- ⁵⁵ Vadnais, R.; Beaudoin, M.A.; Beaudoin, A.; Heinrich, B.; Soldera, A. *Liq. Cryst.* **2008**, *35*, 357-364.

-
- ⁵⁶ *Purification of Laboratory Chemicals*; Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F.; 3rd ed.; Pergamon Press: New York, , 1988.
- ⁵⁷ Ramana, M. M. V.; Malik, S. S.; Parihar, J. A. *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 8681.
- ⁵⁸ Reuter, R.; Nik, H.; Marcus, N.; Hermann. A. W. *Eur.J. Org. Chem.* **2009**, 32, 5647-5652.
- ⁵⁹ Degutis B. *Chem.Abstr.* **1966**, 64, 4980.
- ⁶⁰ Hayman, D. F. *J. Pharm. Pharmacol.* **1962**, 14, 522-533.
- ⁶¹ Gray. G.W.; Hird, M.; Toyne, K.J. *J. Mol. Cryst. Liq.Cryst.* **1991**, 204, 43-64.
- ⁶² Finger, K. *JACS.* **1956**, 78, 6034-6037.
- ⁶³ Neubert, M. E.; Leung, K.; Saupe, W. A. *J. Mol. Cryst. Liq.Cryst.* **1986**, 153, 283-342.

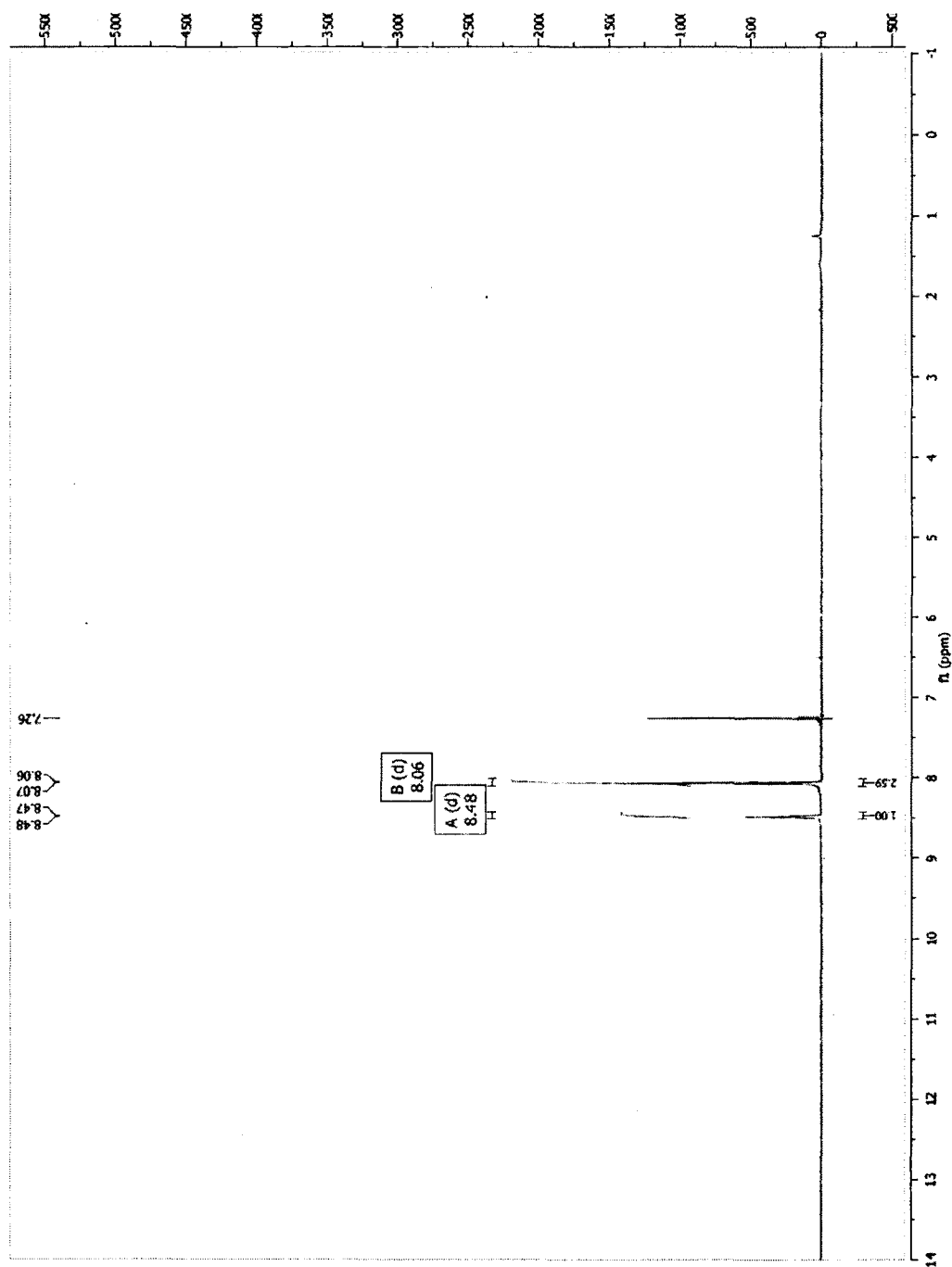
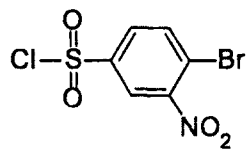
ANNEXE 1 : SPECTRES DE RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE DES PROTONS

4-Bromo-3-nitroaniline (8)

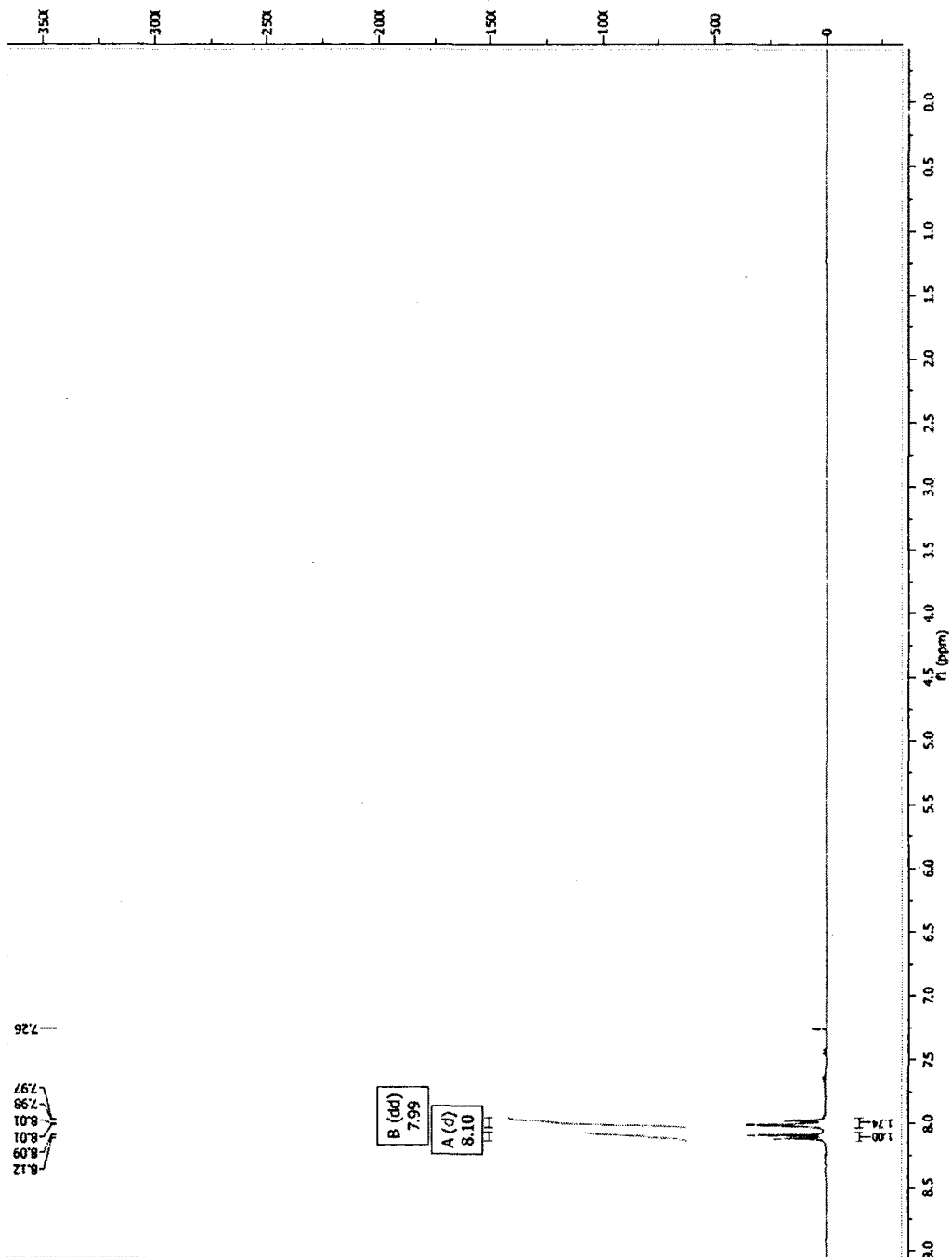
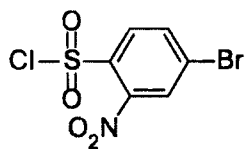




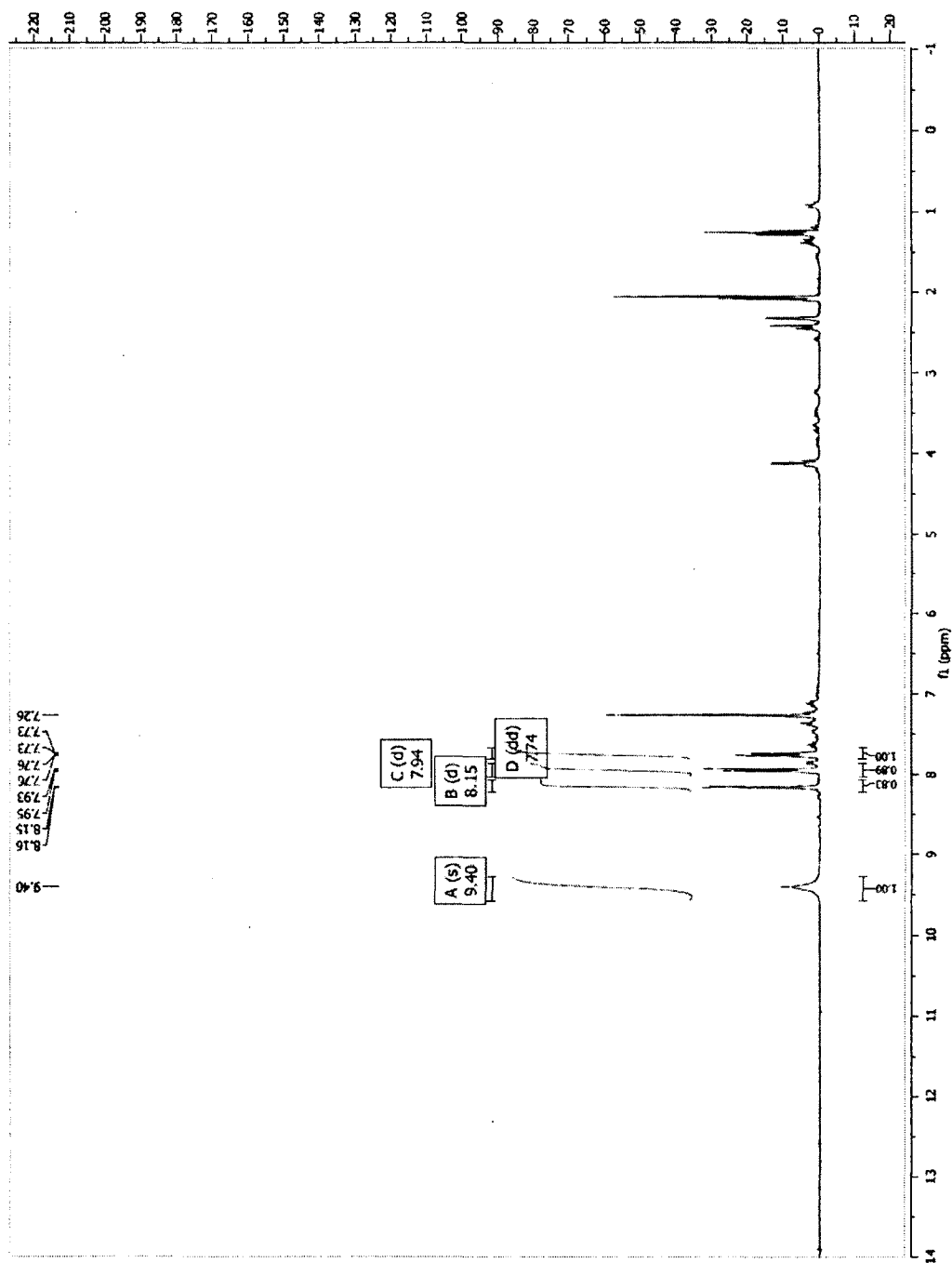
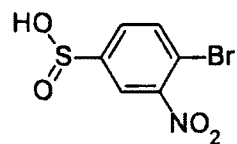
Chlorure de 4-Bromo-3-nitrobenzène-1-sulfonyl (11)



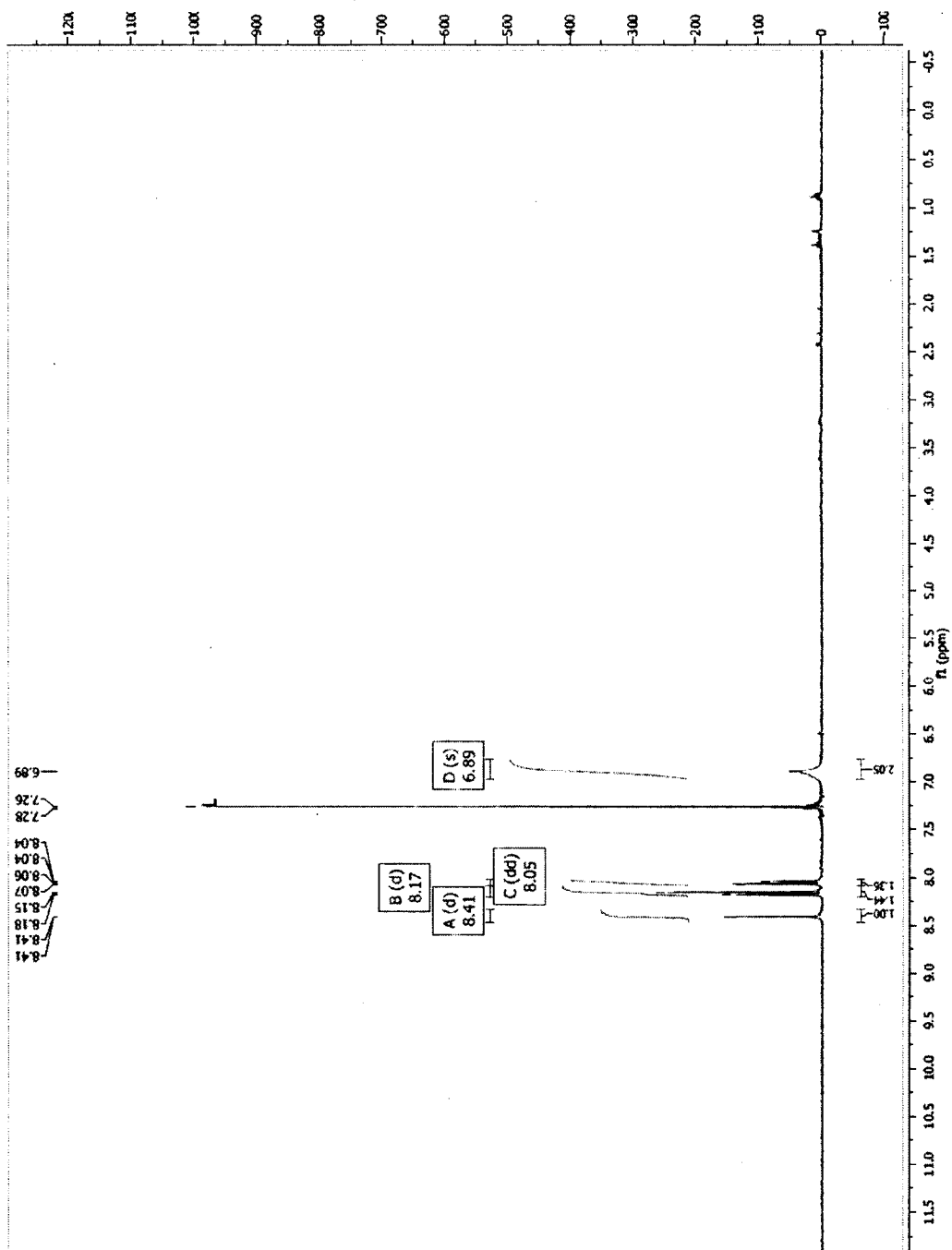
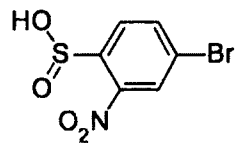
Chlorure de 4-Bromo-2-nitrobenzène-1-sulfonyl (12)



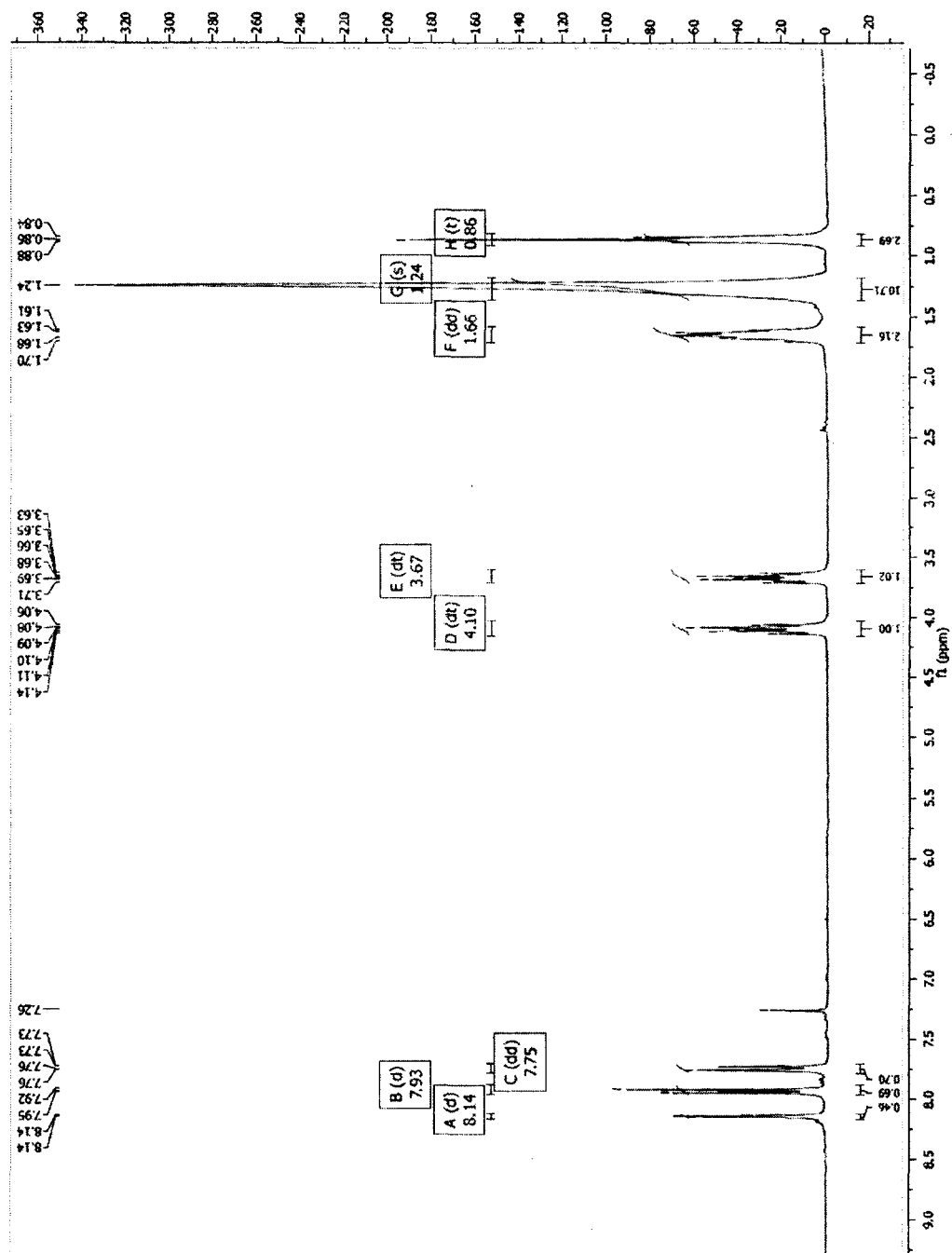
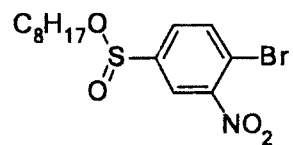
Acide de 4-Bromo-3-nitrobenzène-1-sulfonique (13)



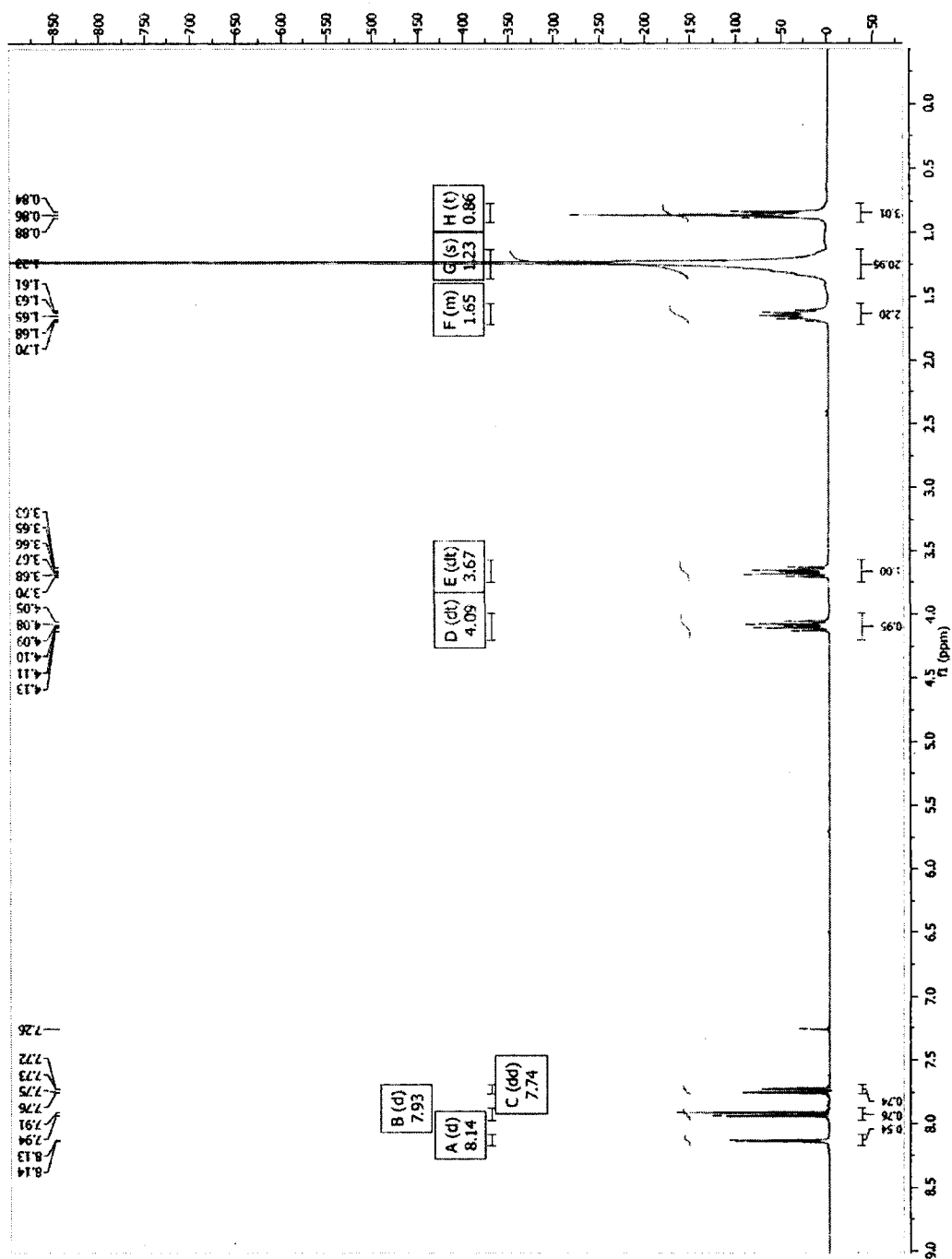
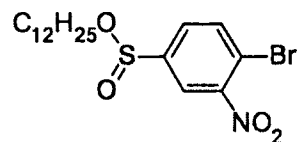
Acide de 4-bromo-2-nitrobenzène-1-sulfinique (14)



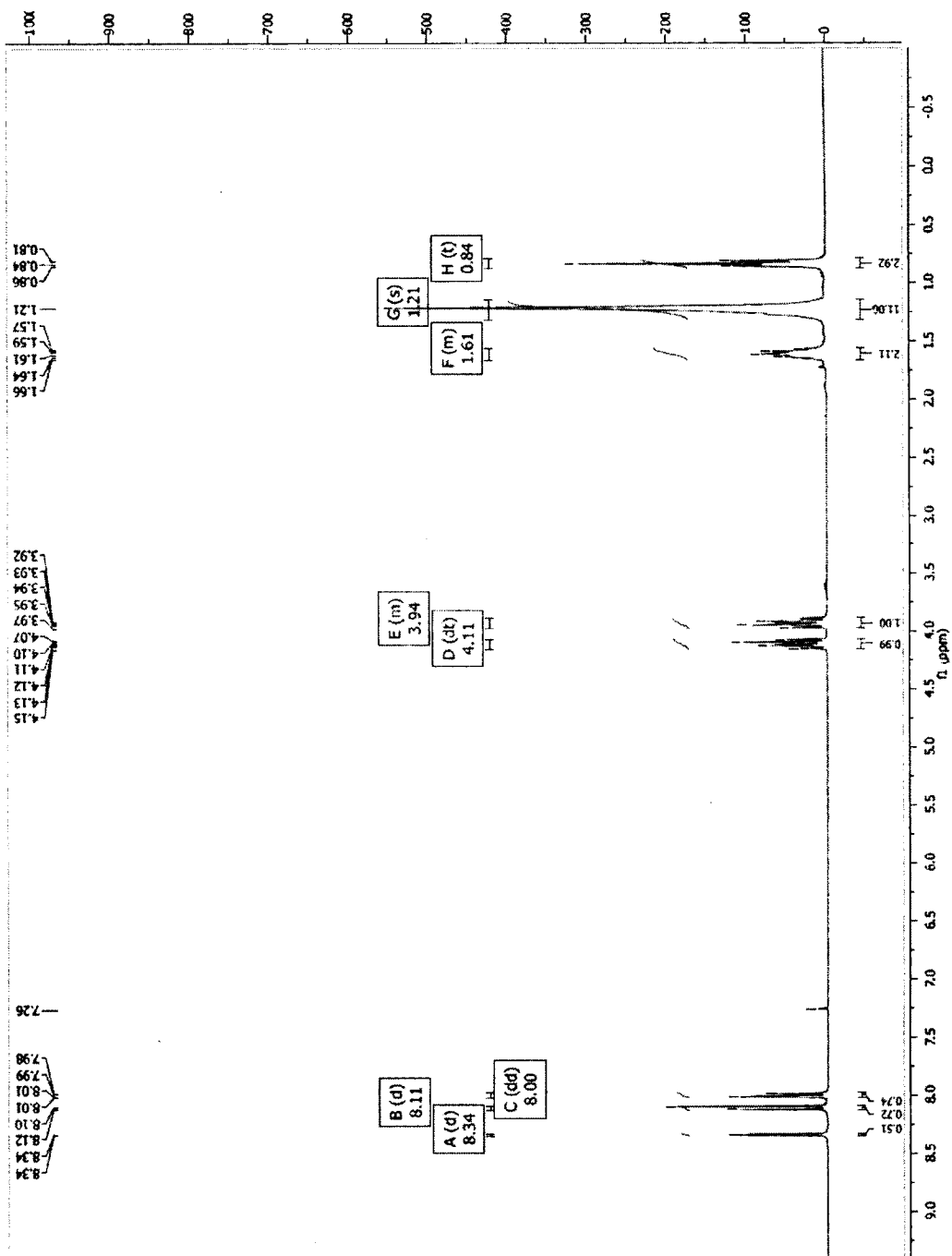
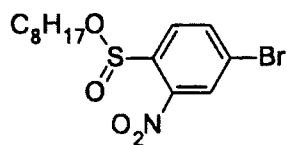
Octyle de 4-bromo-3-nitrobenzènesulfinate (15)



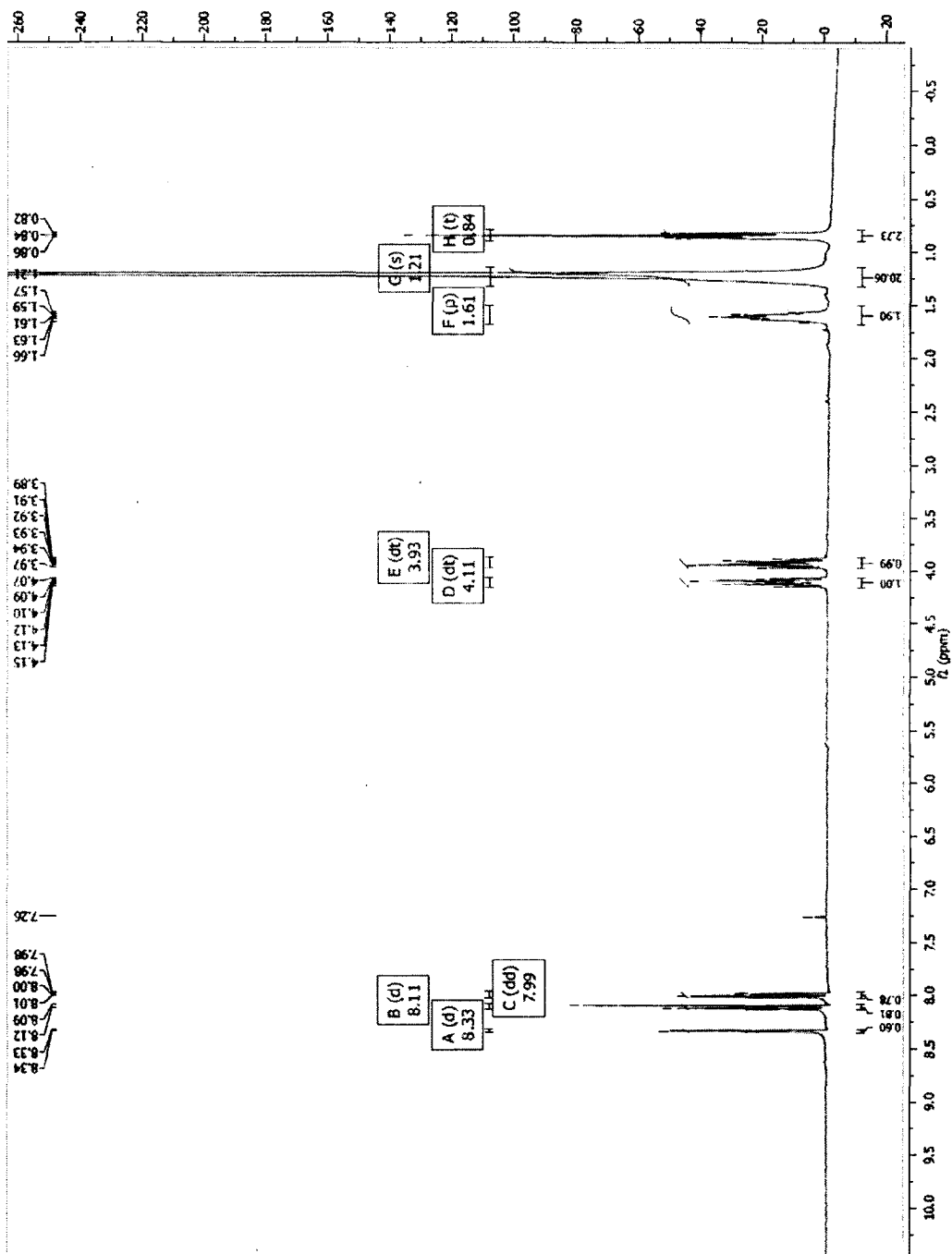
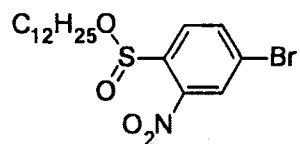
Dodecyle de 4-Bromo-3-nitrobenzènesulfinate (16)



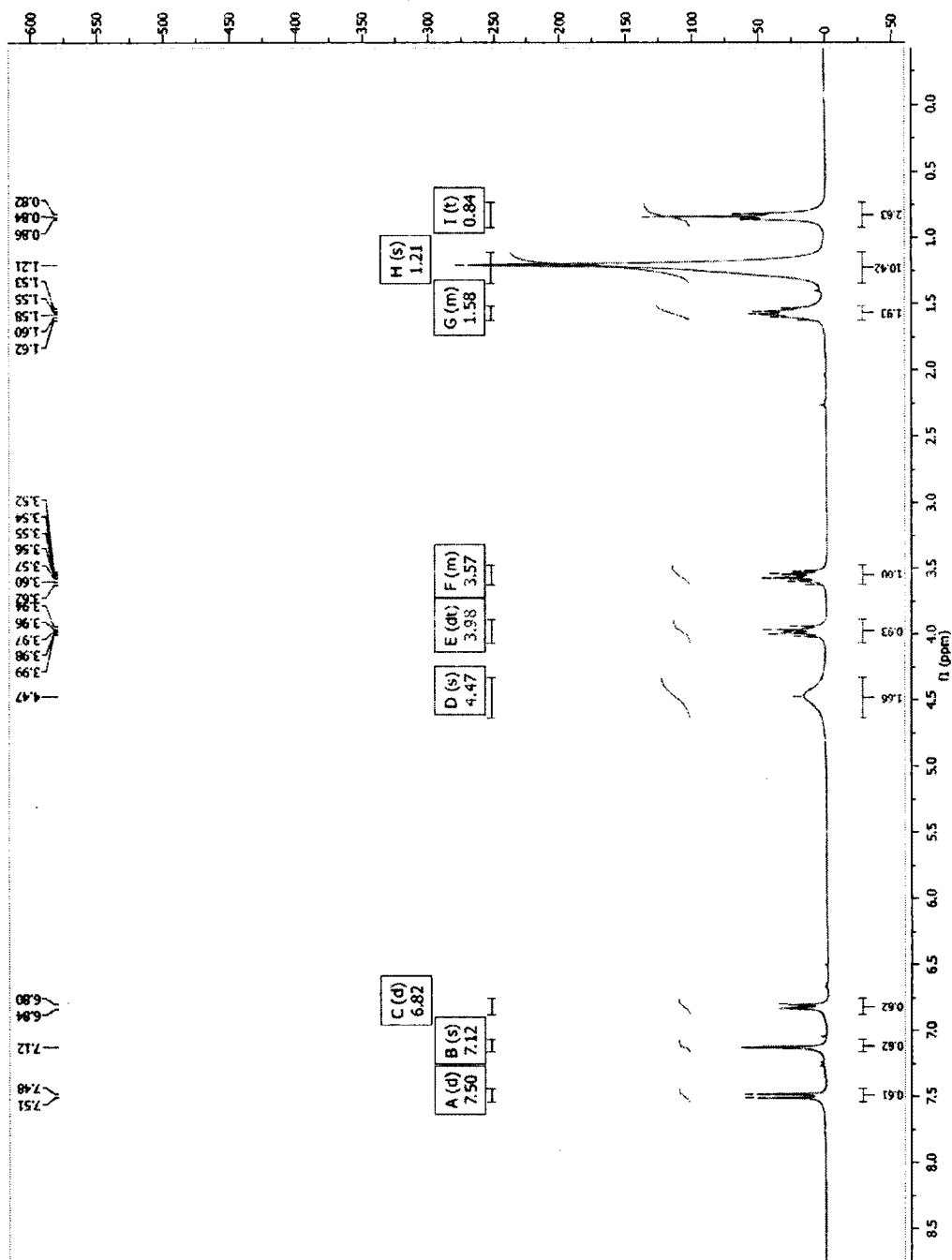
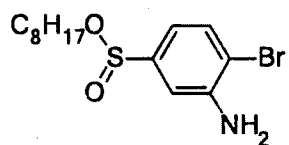
Octyle de 4-Bromo-2-nitrobenzènesulfinate (17)



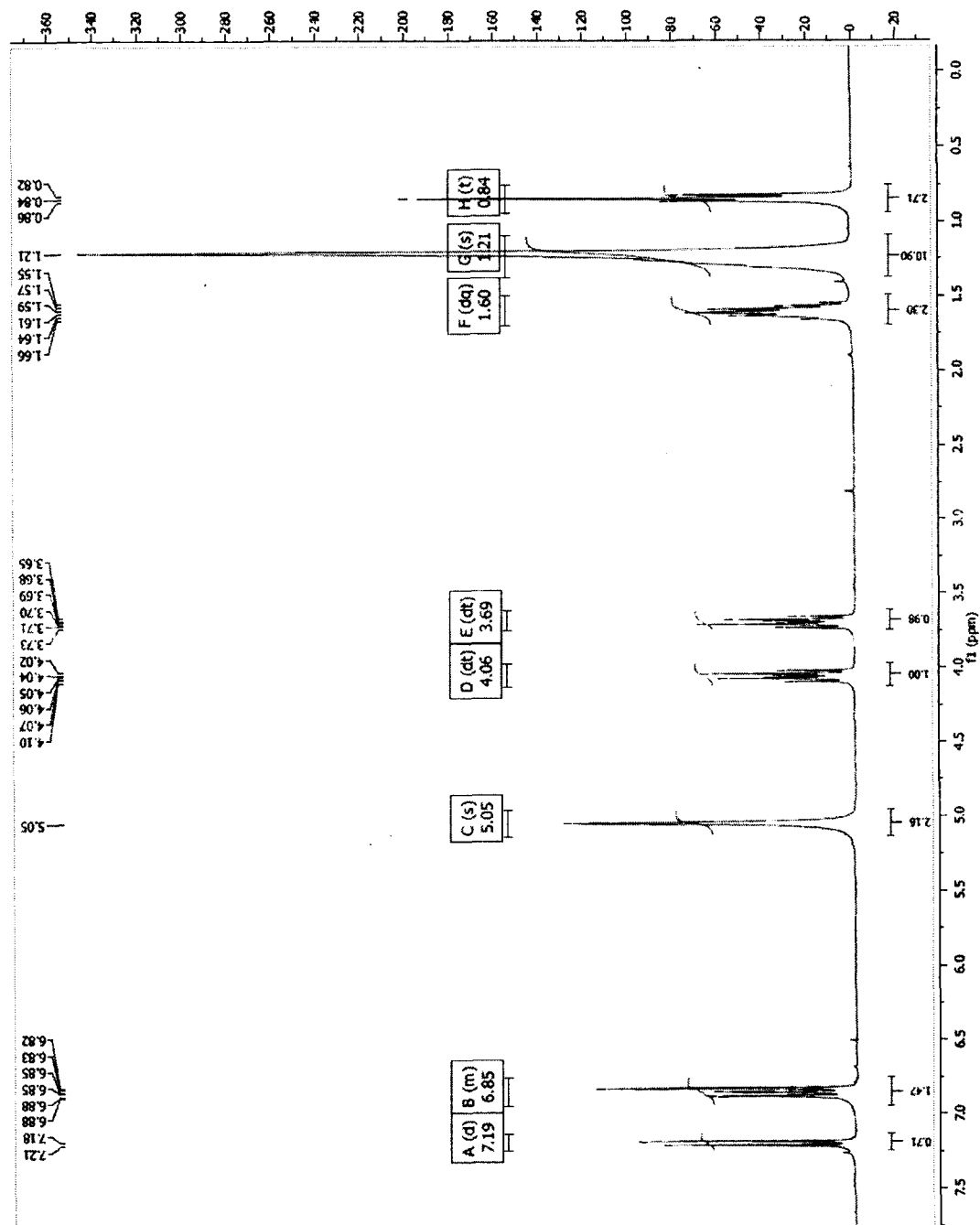
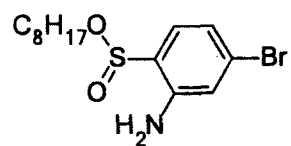
Dodecyle de 4-Bromo-2-nitrobenzènesulfinate (18)



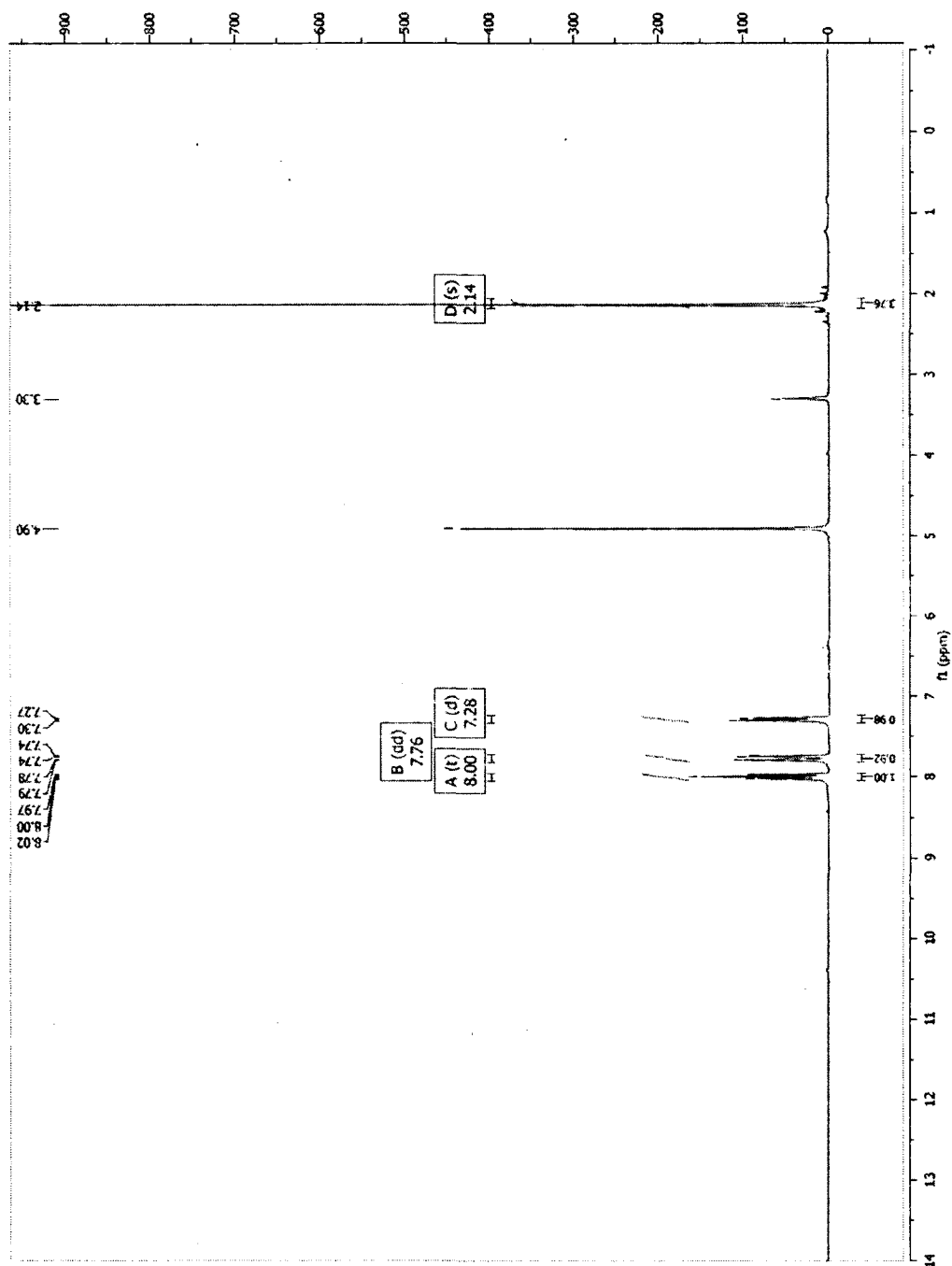
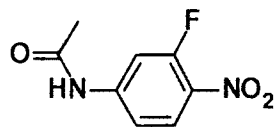
Octyle 3-amino-4-bromobenzenesulfinate (19)



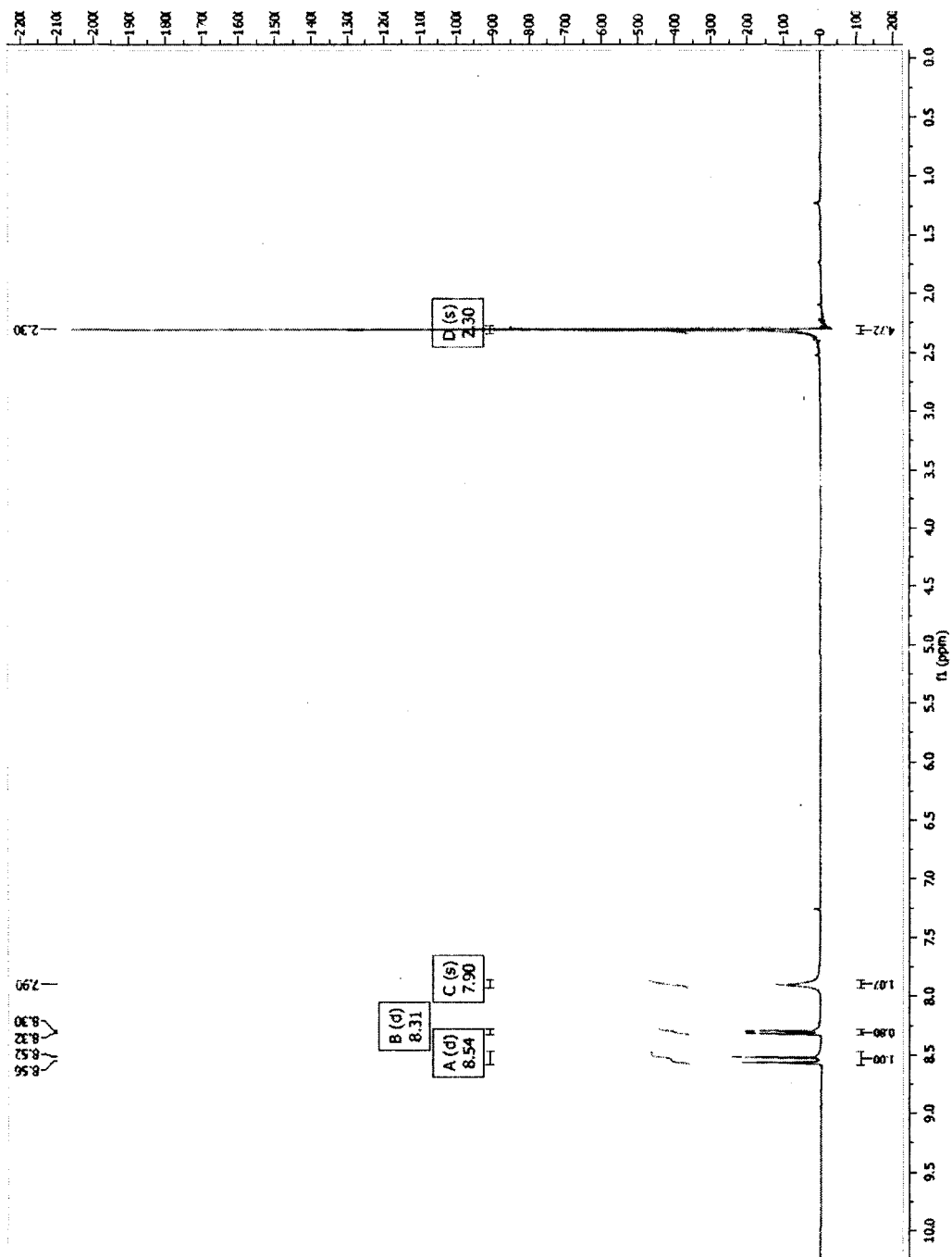
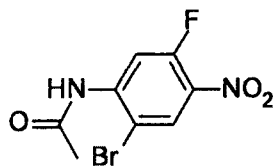
Octyle 2-amino-4-bromobenzenesulfinate (20)



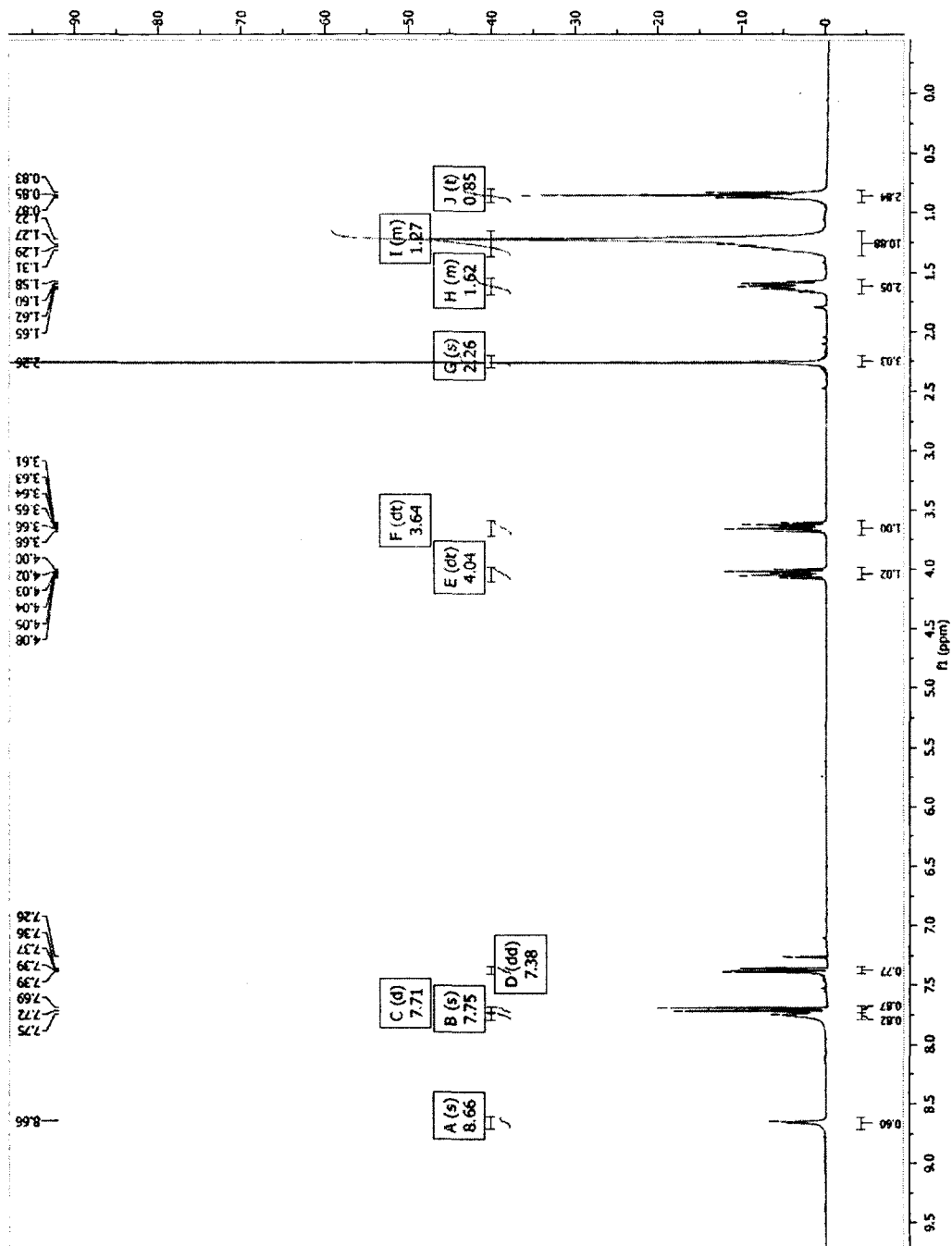
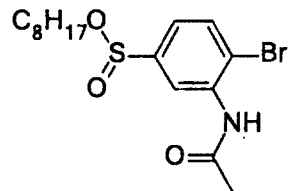
N-(3-fluoro-4-nitrophenyl)acetamide (24)



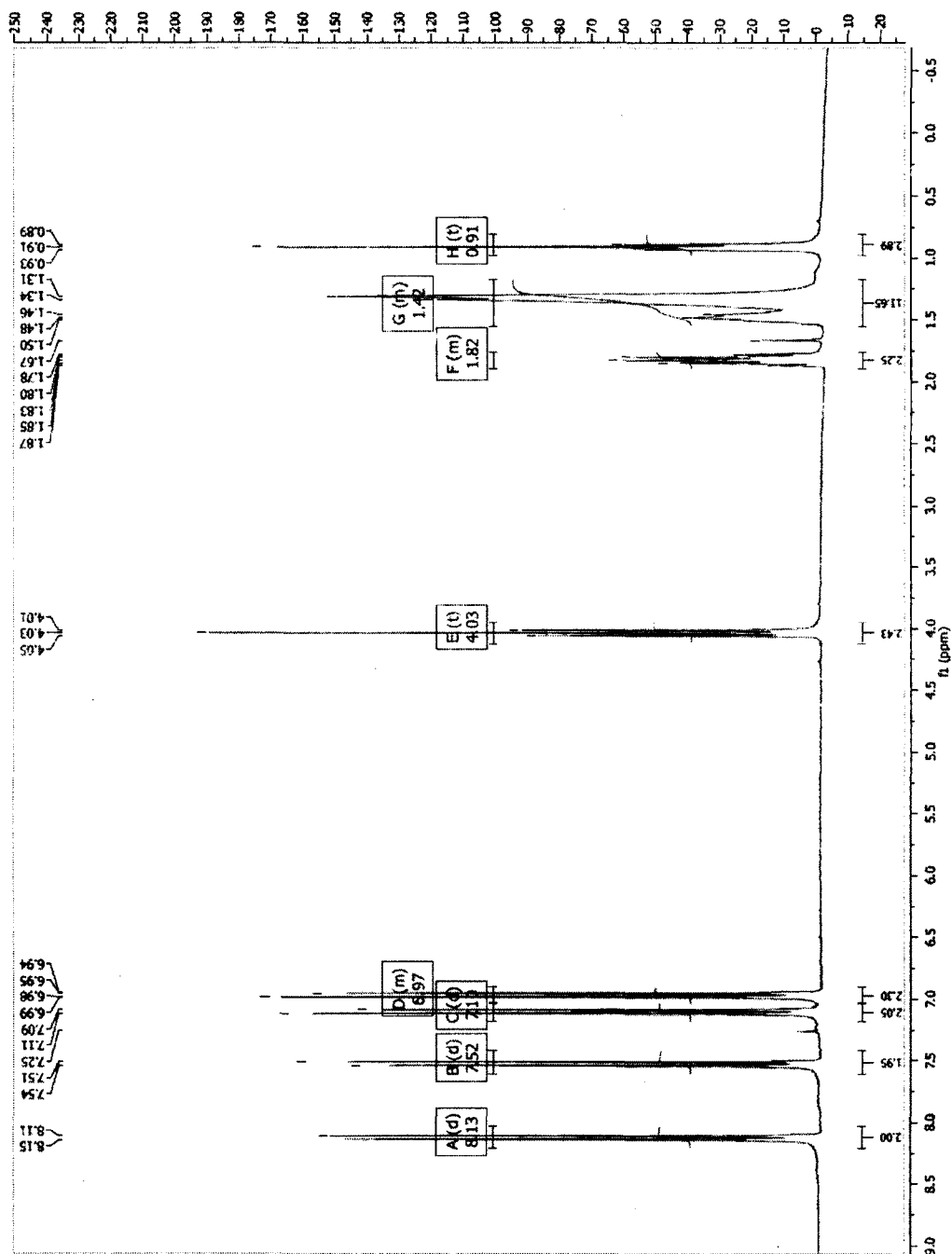
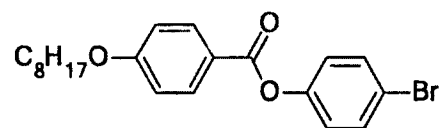
N-(6-Bromo-3-fluoro-4-nitrophenyl)acetamide (25)



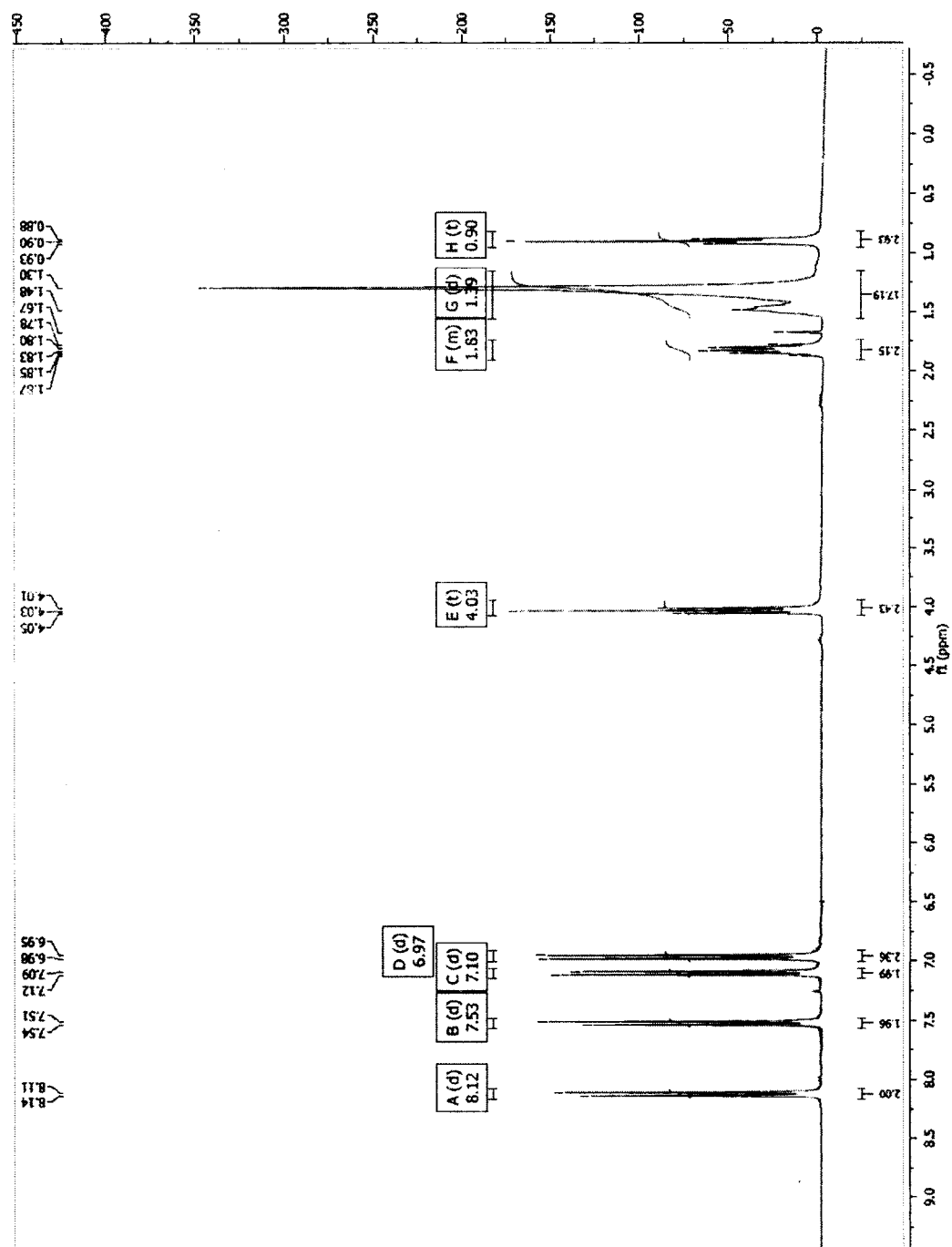
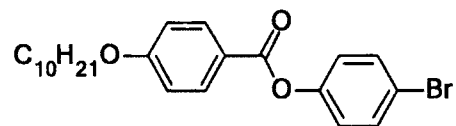
Octyle 3-acetamido-4-bromobenzenesulfinate (30)



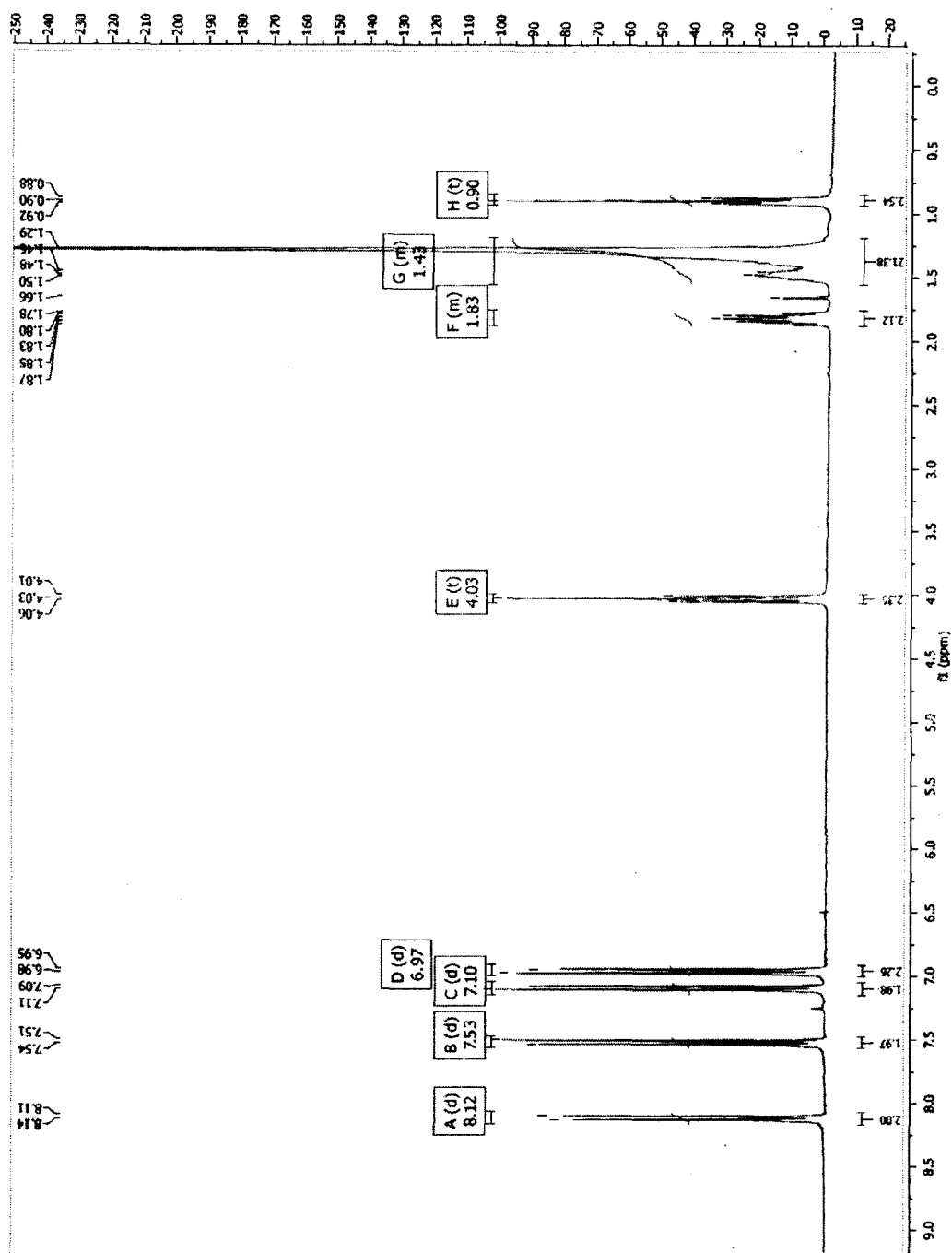
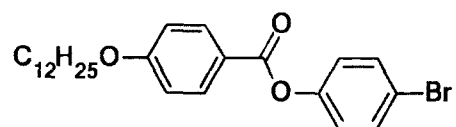
4-Bromophenyl 4-(octyloxy) benzoate (37)



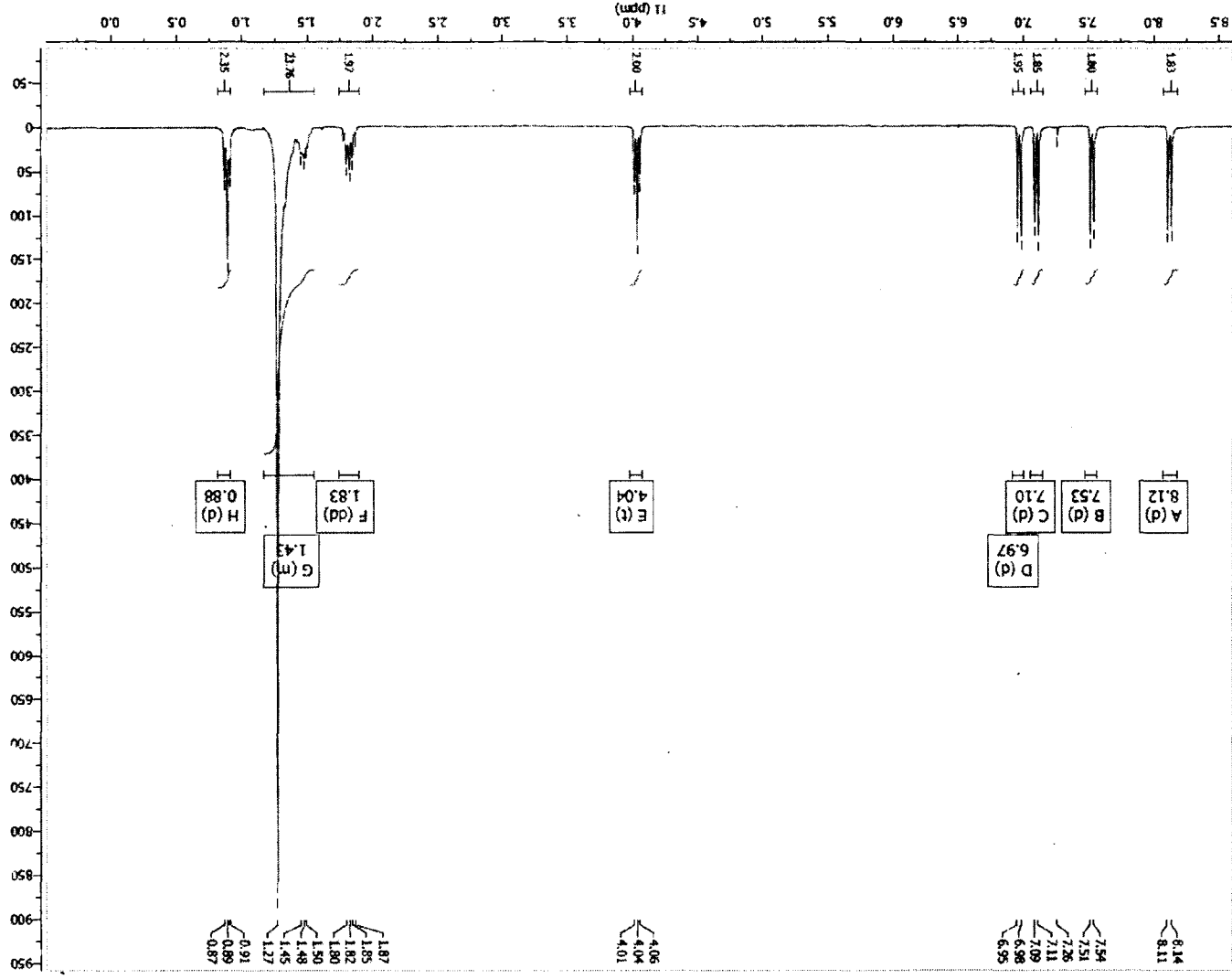
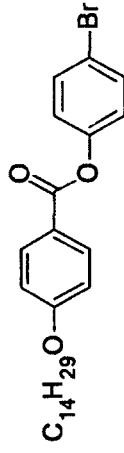
4-Bromophenyl 4-(decyloxy) benzoate (38)



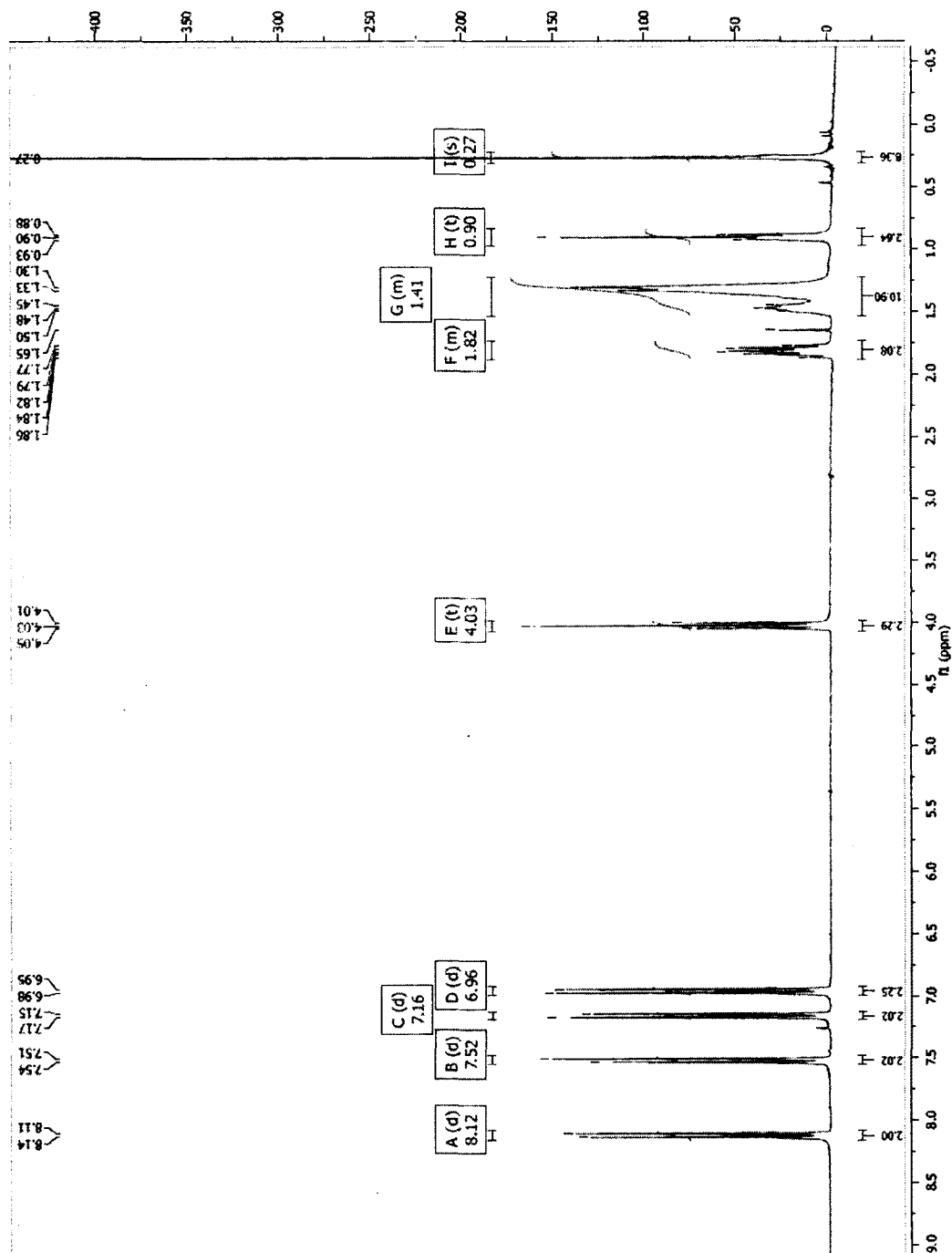
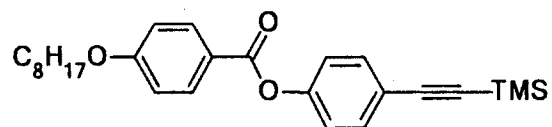
4-Bromophenyl 4-(dodecyloxy) benzoate (39)



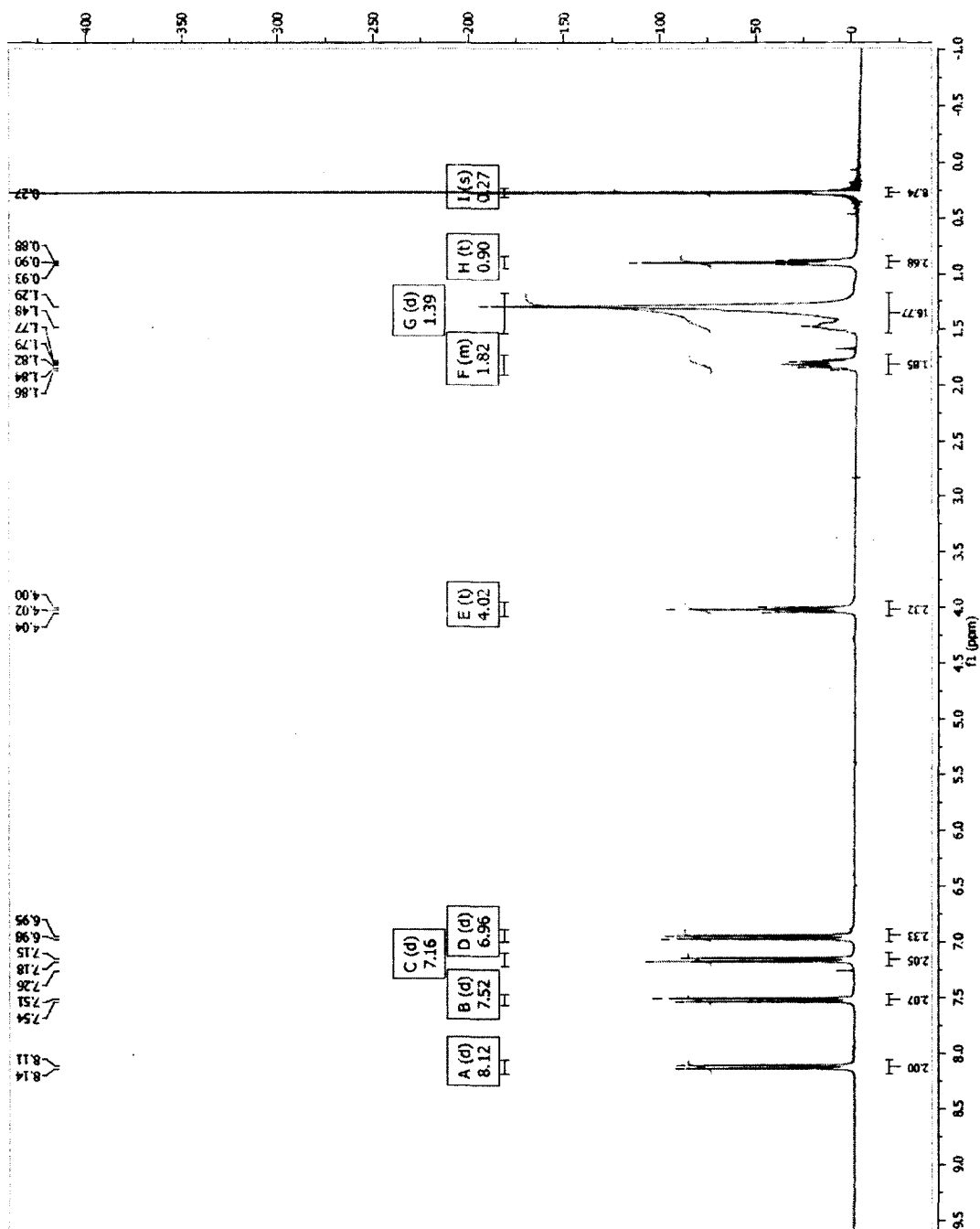
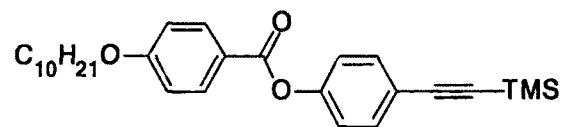
4-Bromophenyl 4-(tetradecyloxy)benzoate (40)



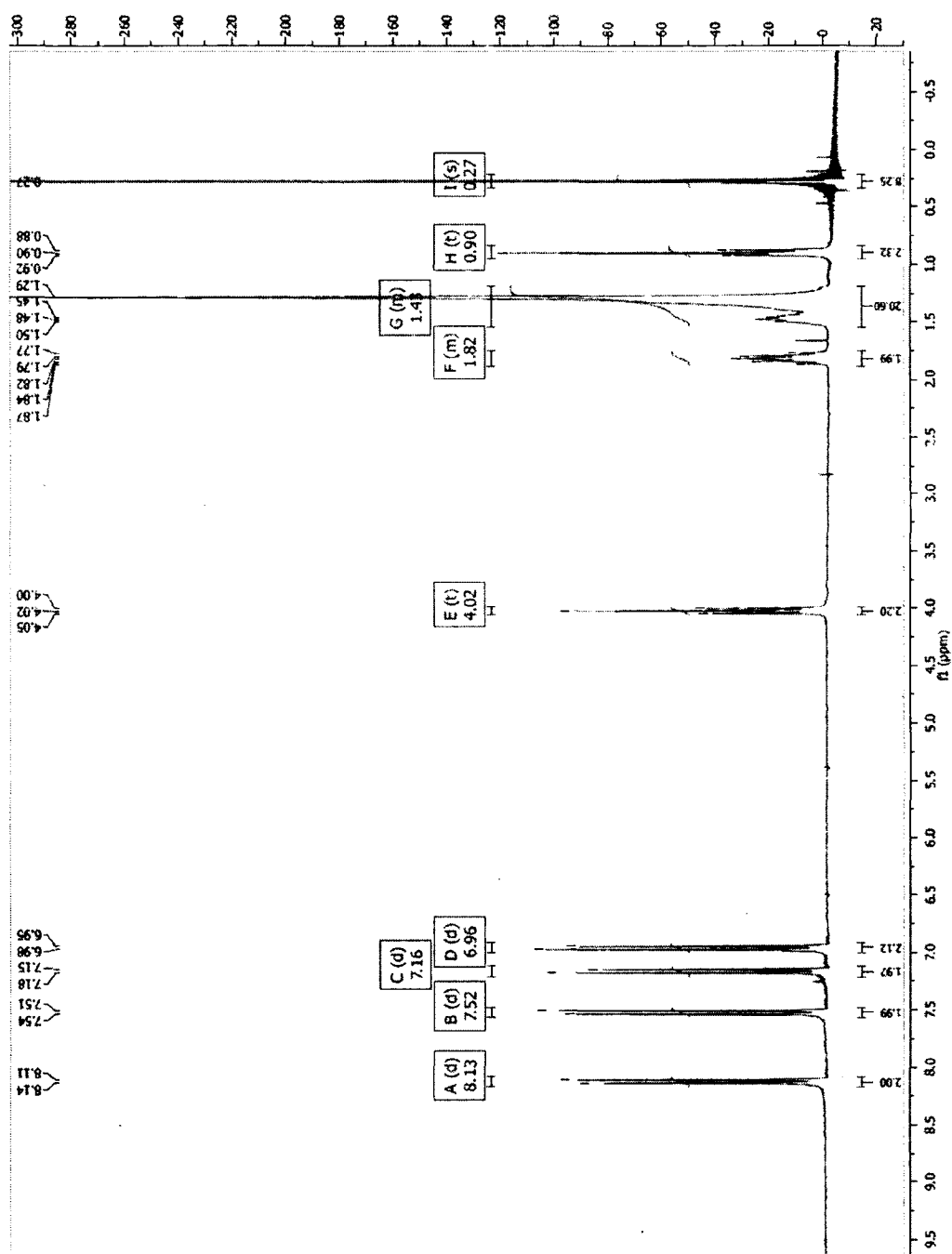
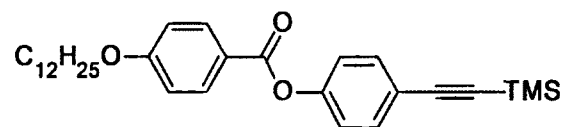
4-((Triméthylsilyl)ethynyl)phenyl 4-(octyloxy) benzoate (41)



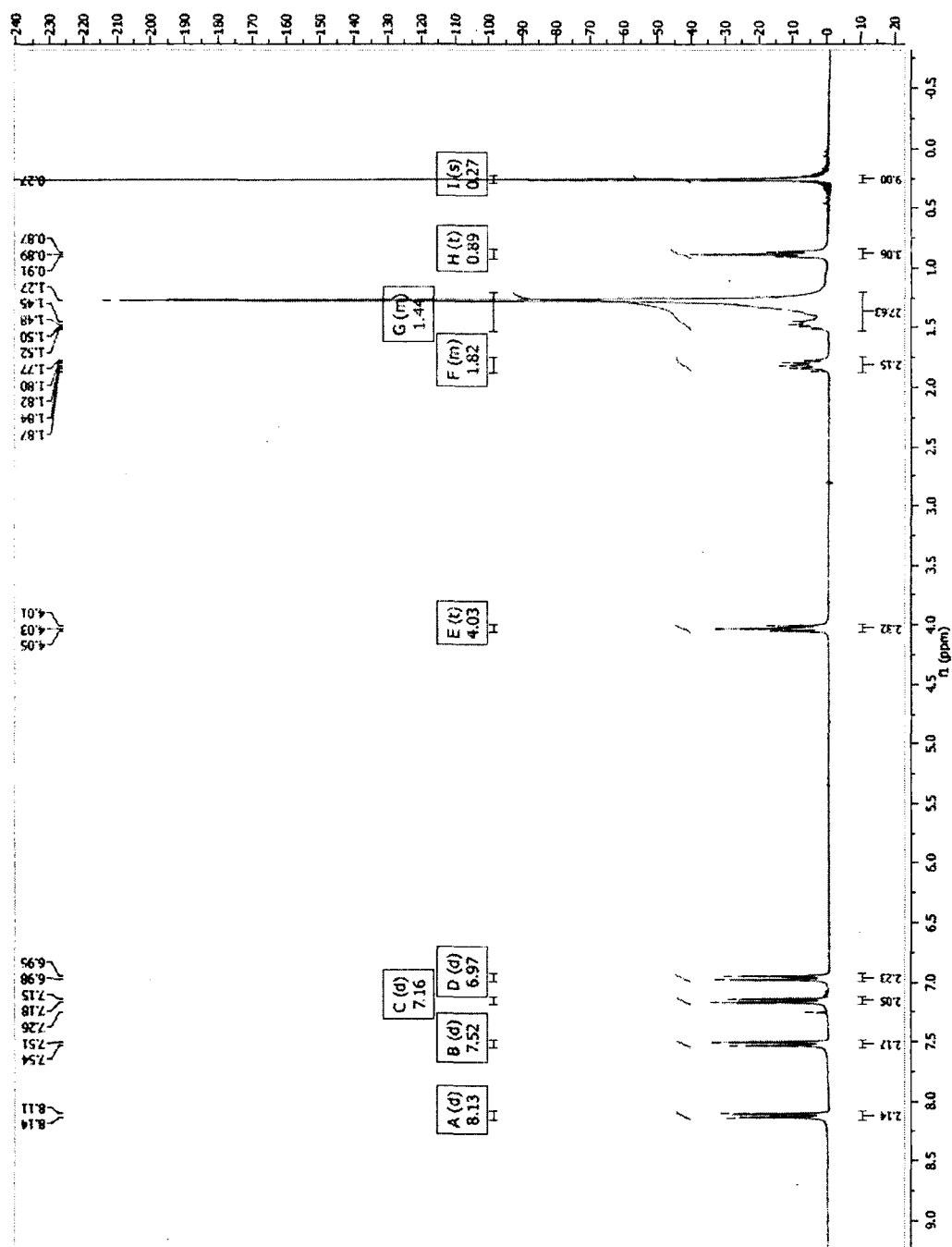
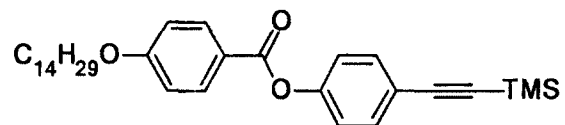
4-((Triméthylsilyl)ethynyl)phenyl 4-(decyloxy) benzoate (42)



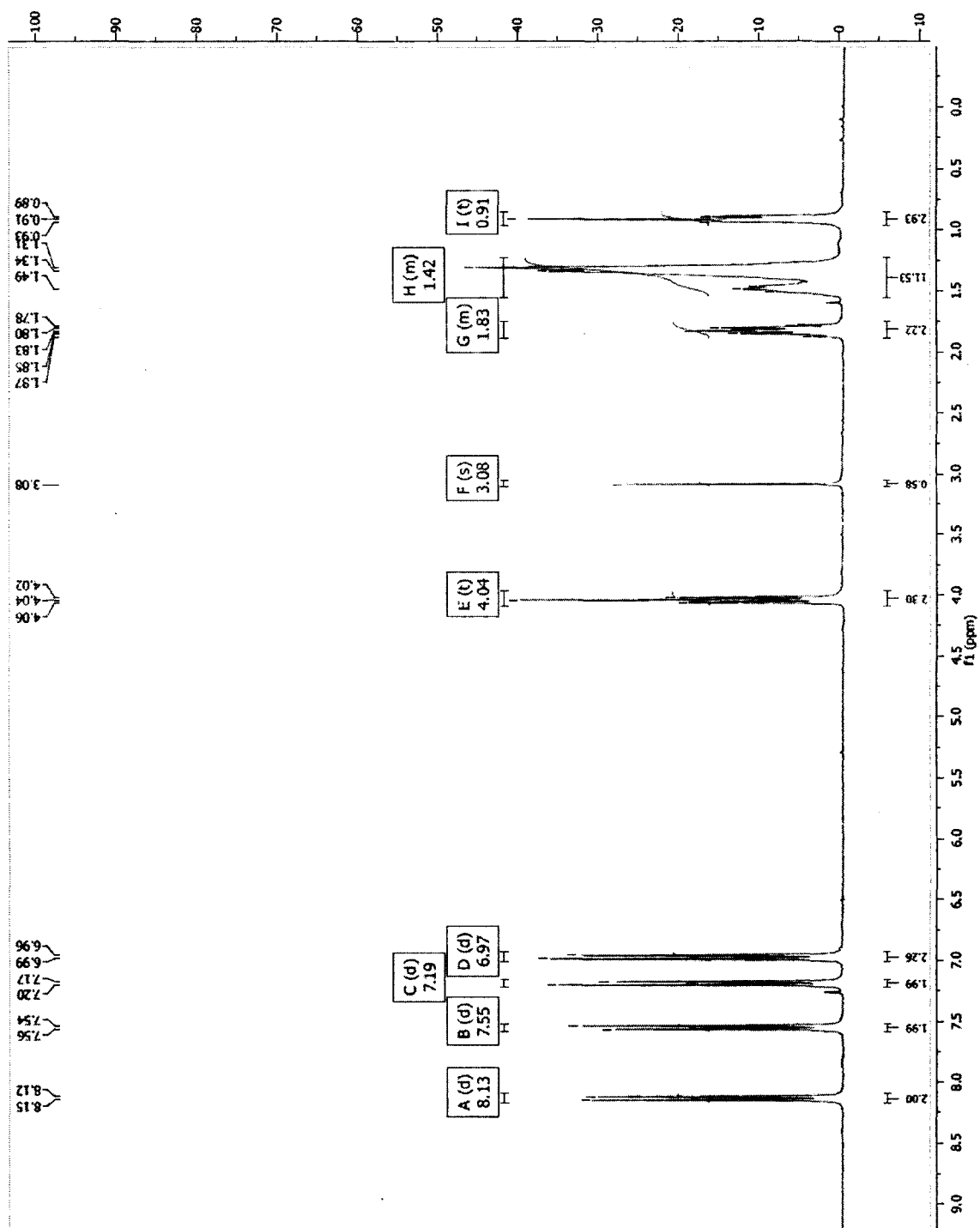
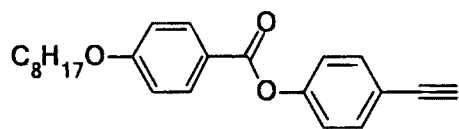
4-((Triméthylsilyl)ethynyl)phenyl 4-(dodecyloxy) benzoate (43)



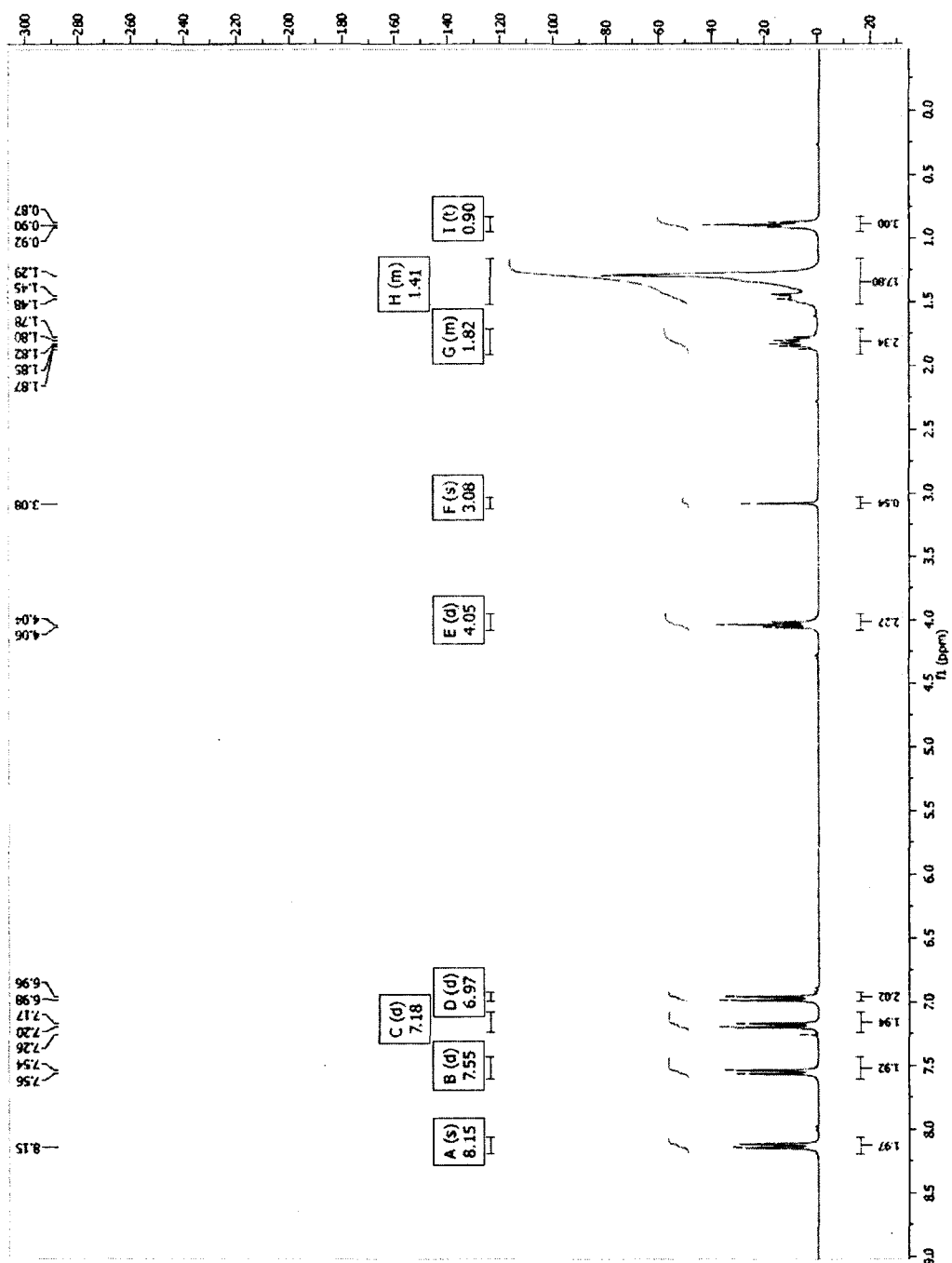
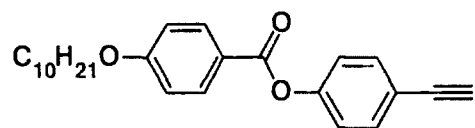
4-((Triméthylsilyl)ethyl)phenyl 4-(tetradecyloxy)benzoate (44)



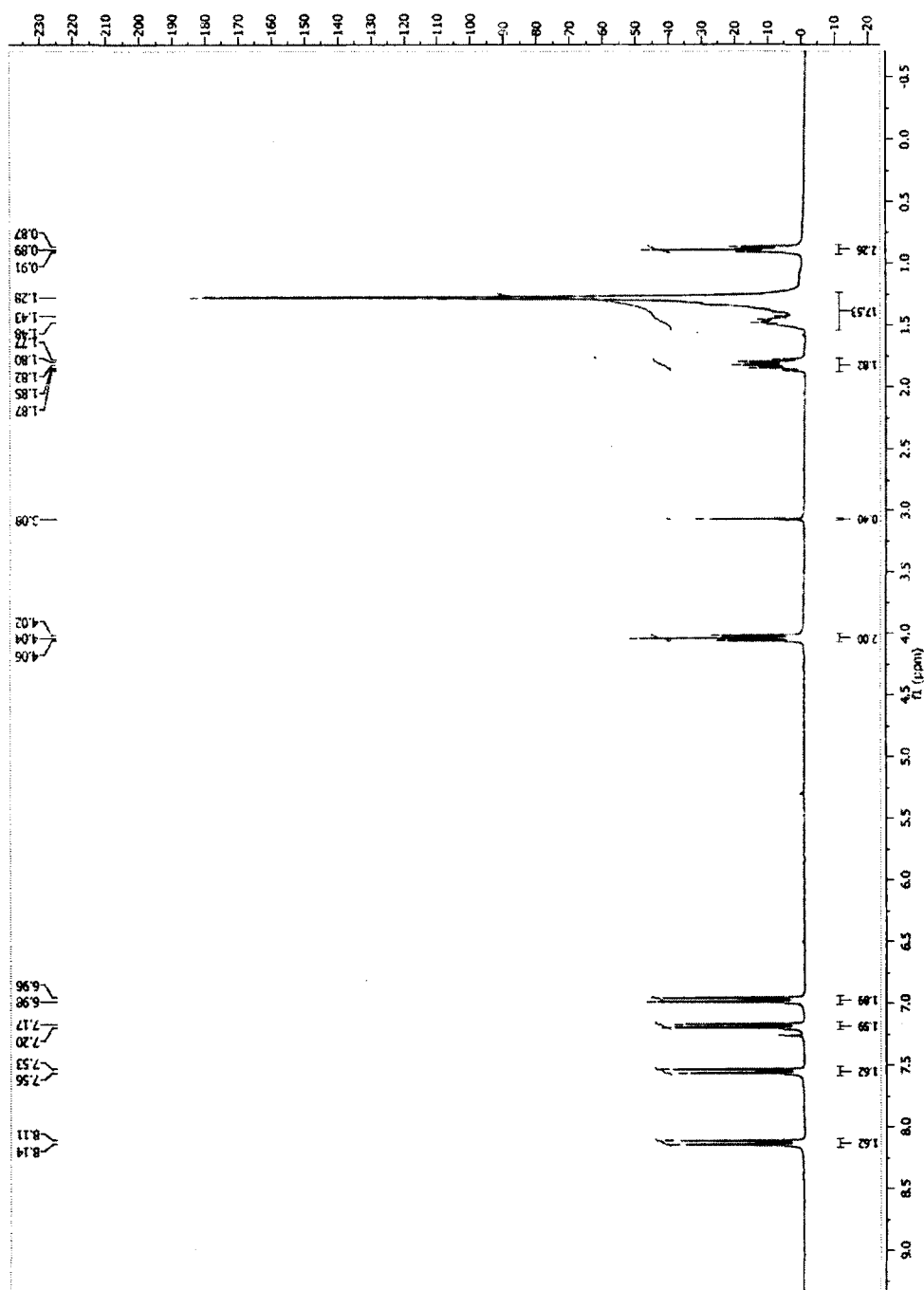
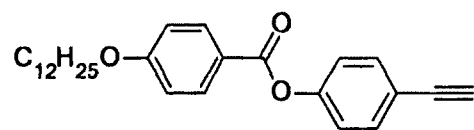
4-Éthylnylphenyl 4-(octyloxy)benzoate (45)



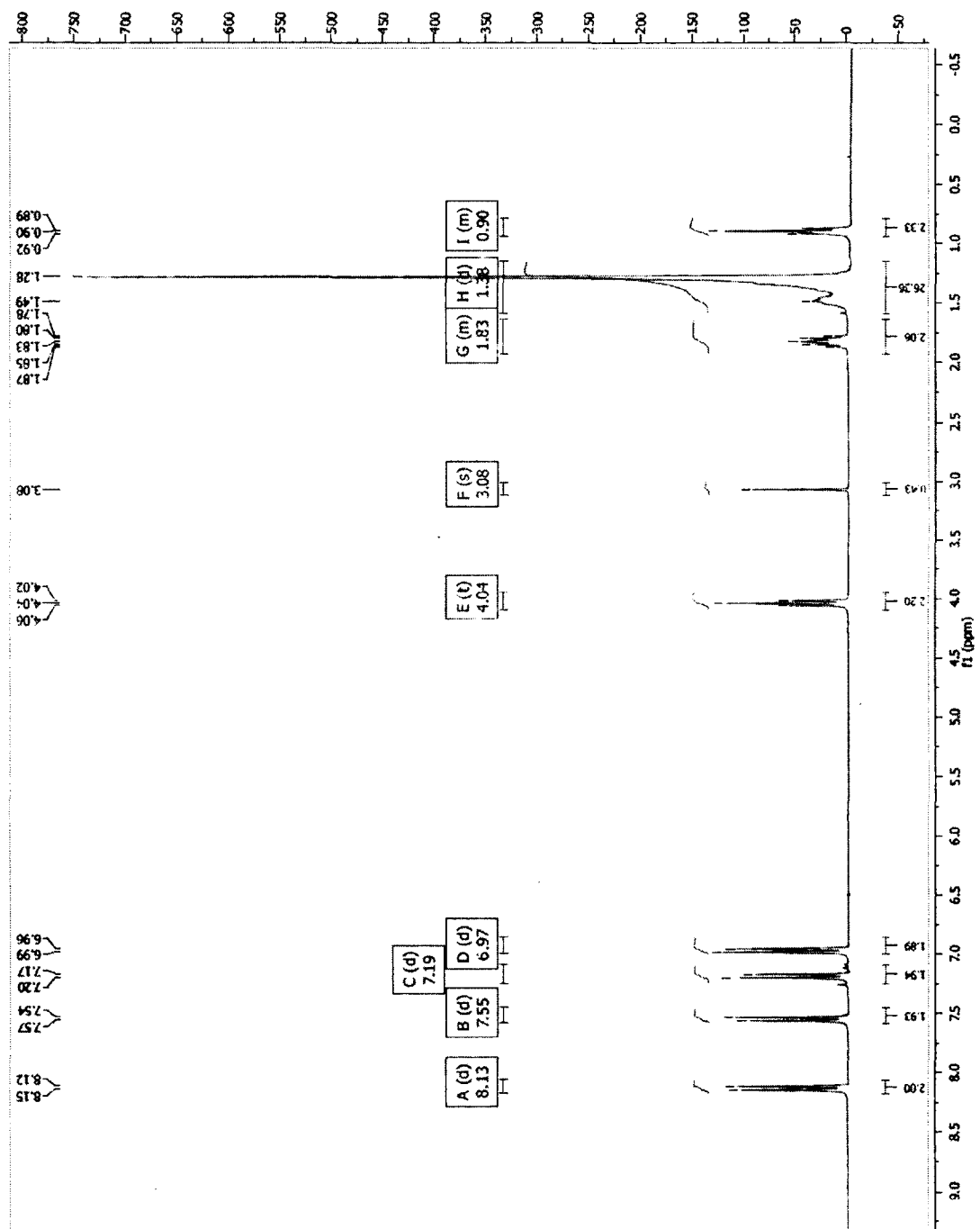
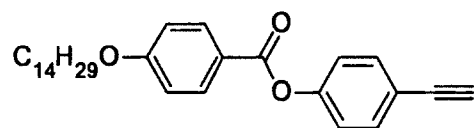
4-Éthynylphenyl 4-(decyloxy)benzoate (46)



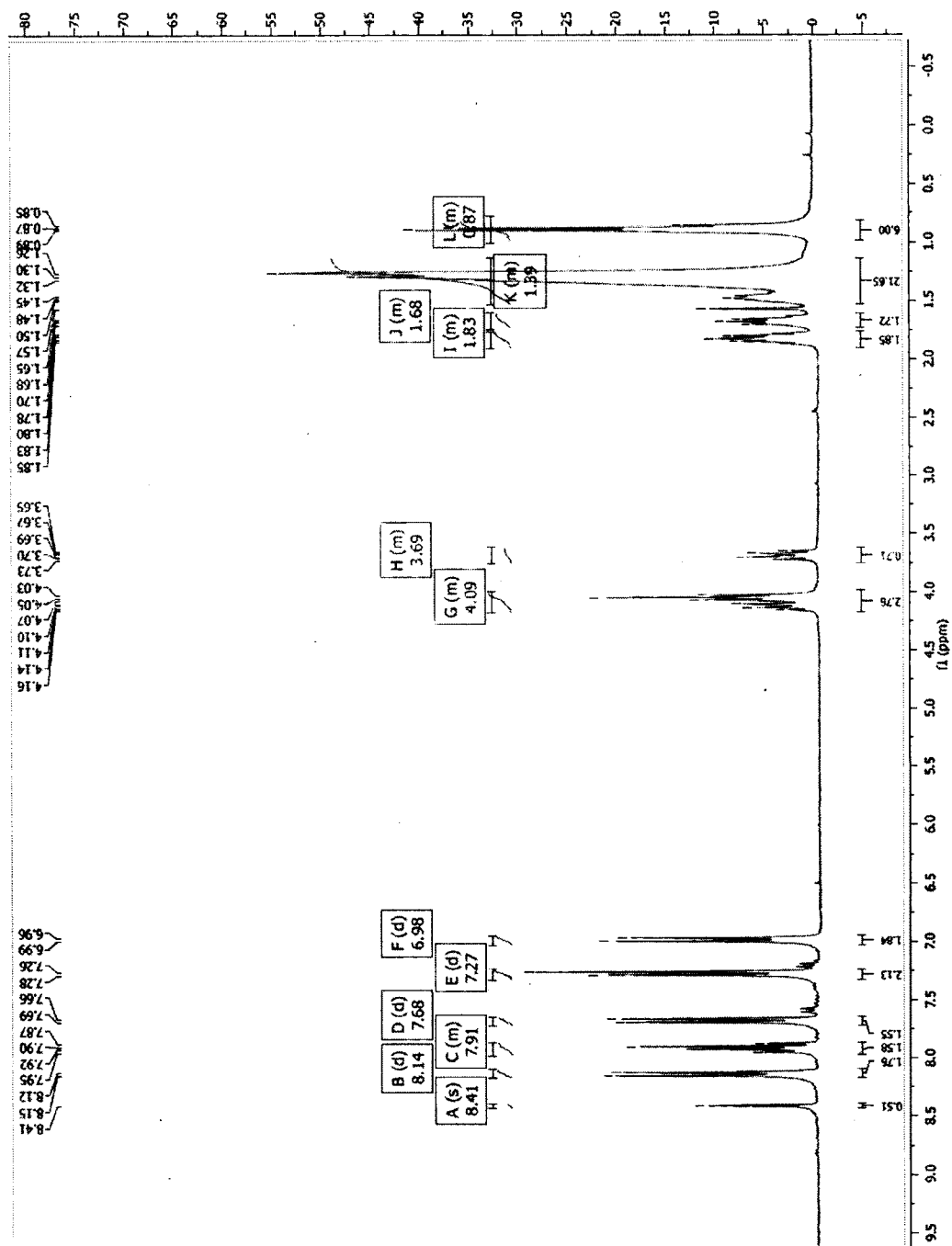
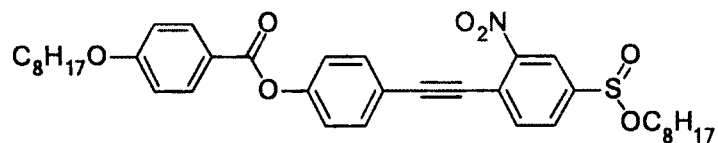
4-Éthylphenyl 4-(dodecyloxy) benzoate (47)

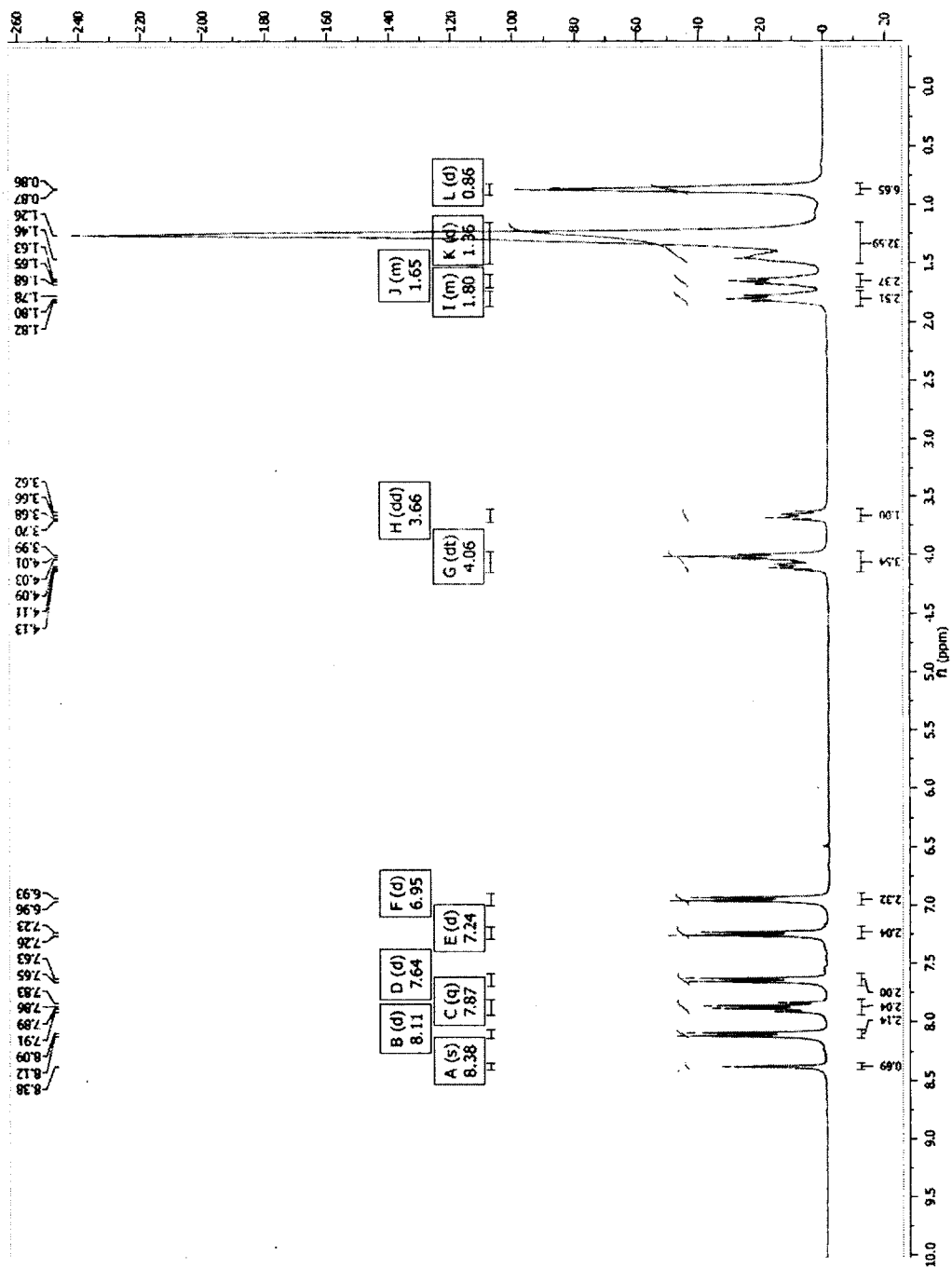


4-Éthylphenyl 4-(tetradecyloxy)benzoate (48)

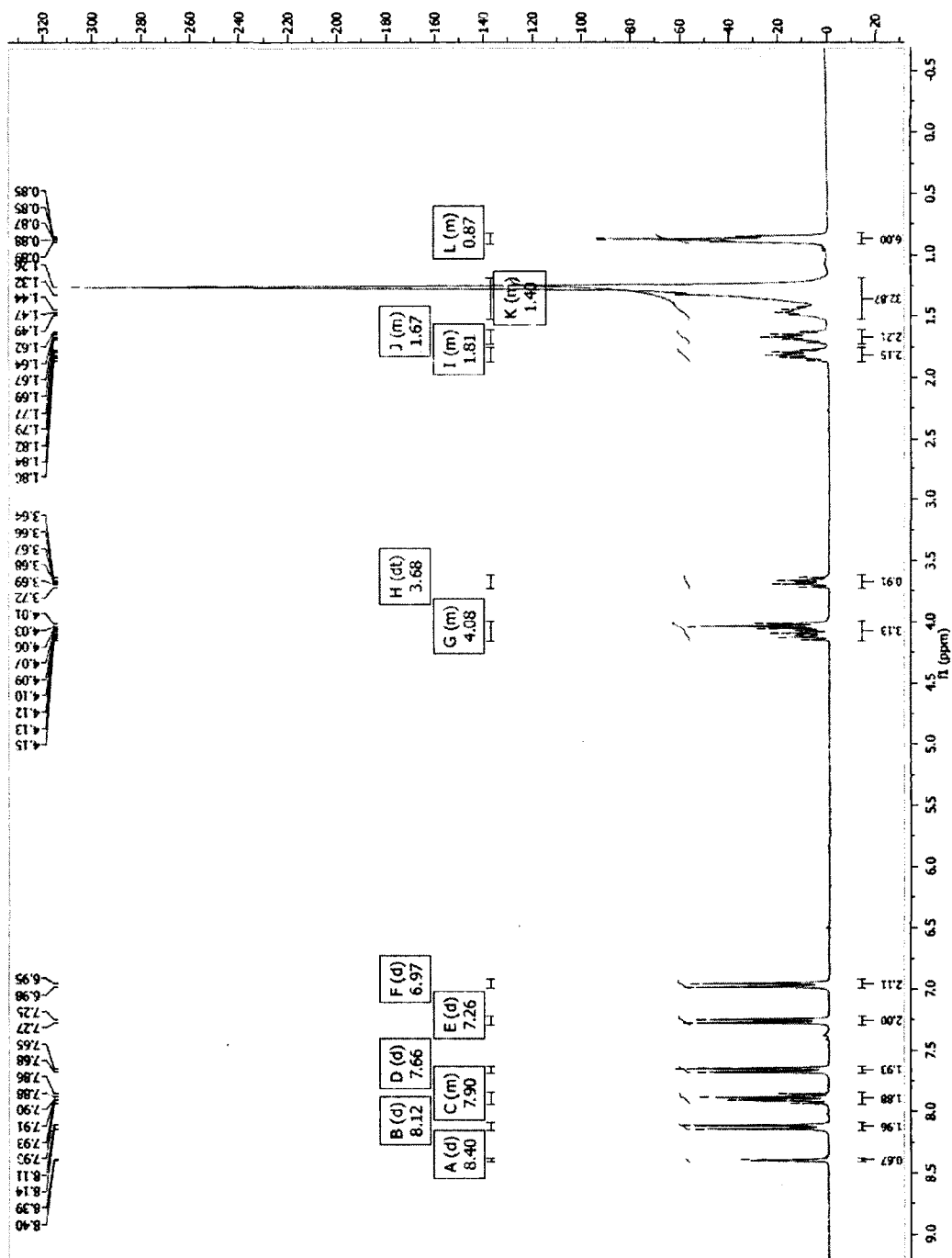
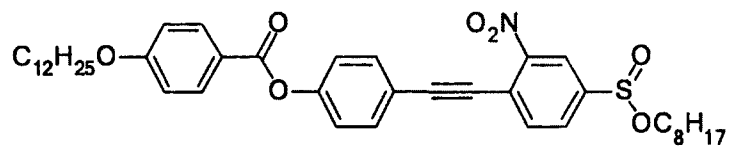


4-((2-nitro-4-(octyloxysulfinyl)phenyl)ethynyl)phenyl-4-(octyloxy)benzoate (49)

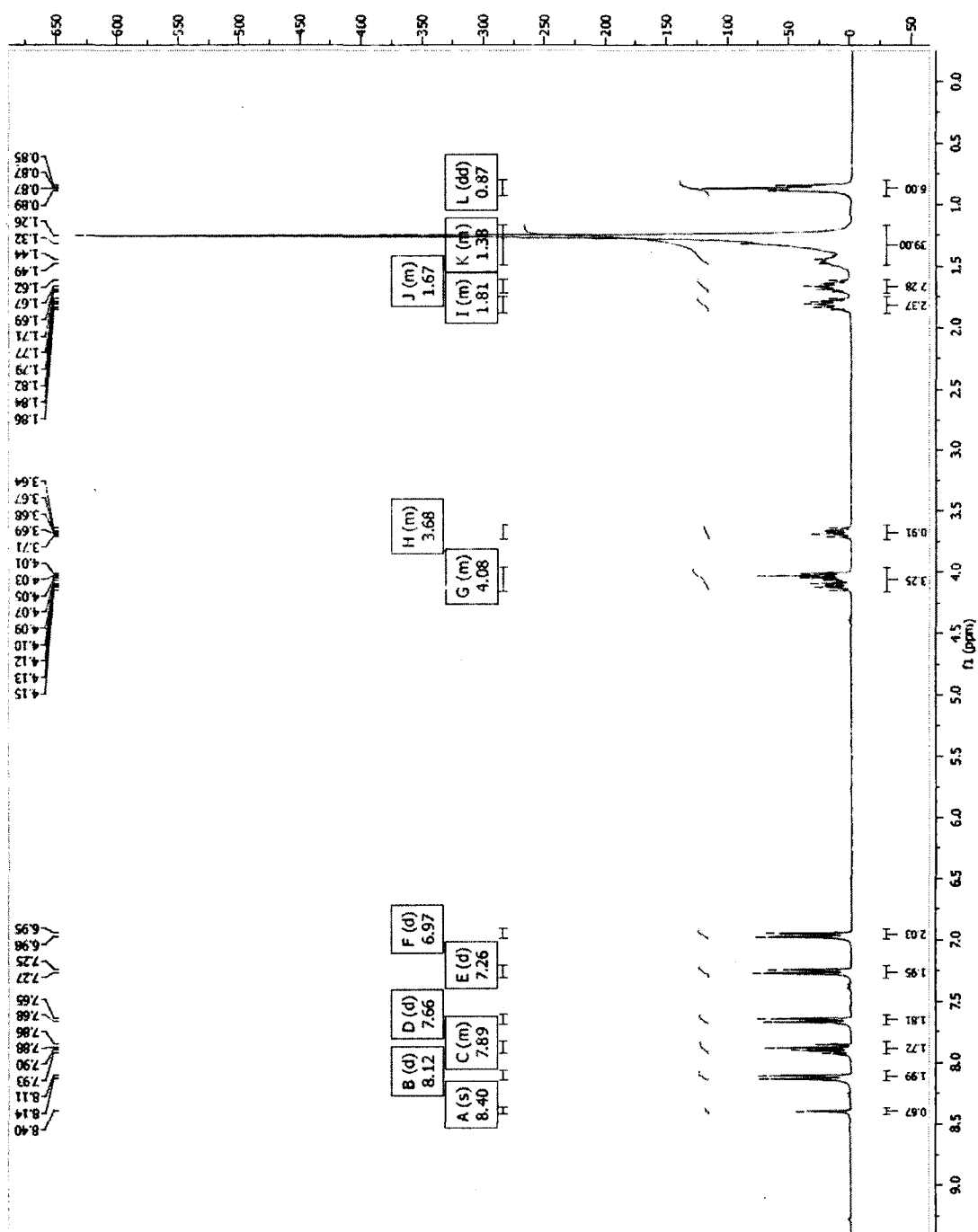
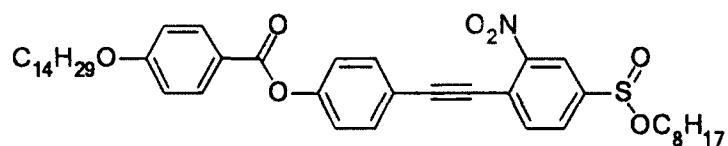


CCCCCCCCCOc1ccc(cc1)C(=O)Oc2ccc(cc2)C#Cc3ccc(cc3[N+](=O)[O-])S(=O)(=O)OCCCC

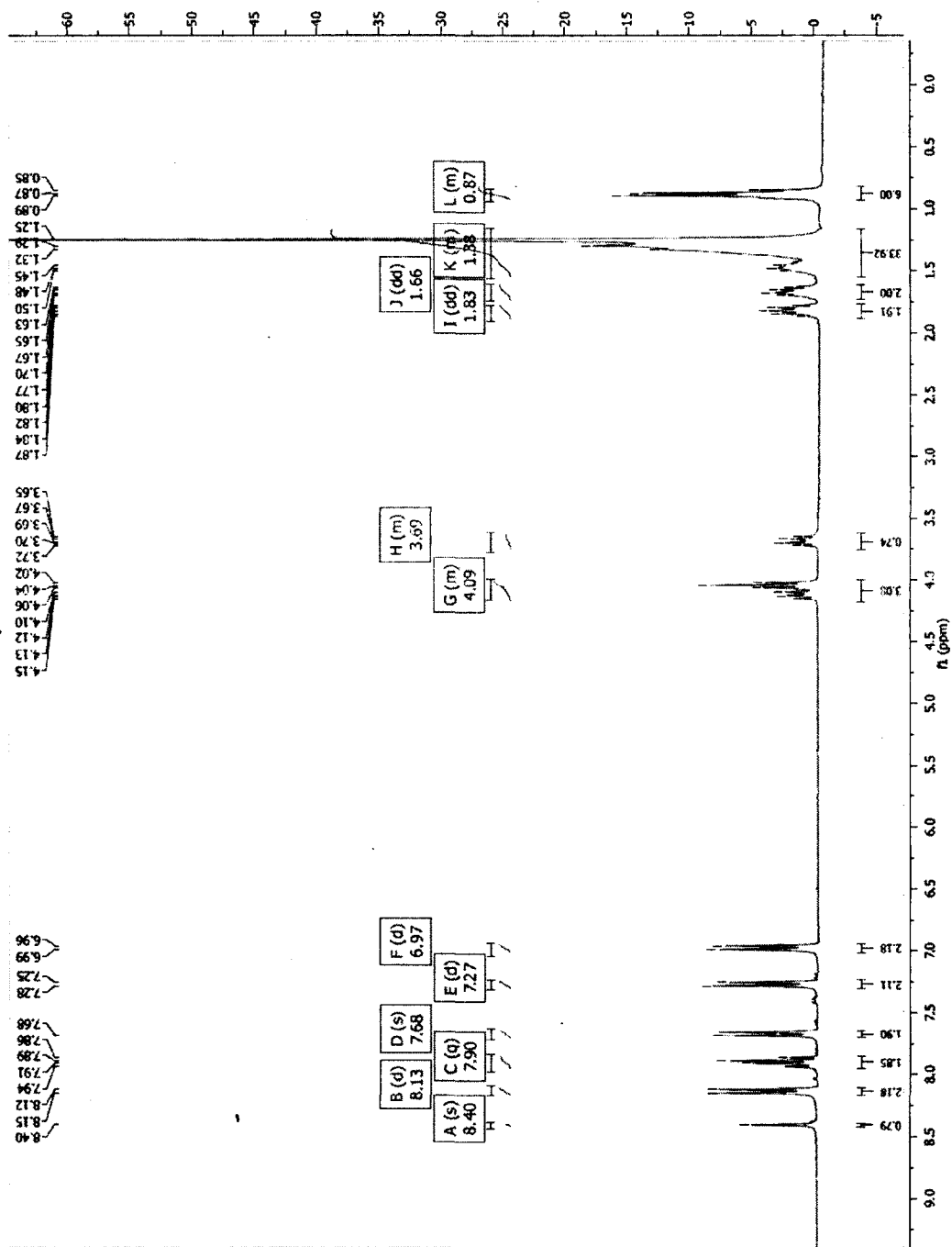
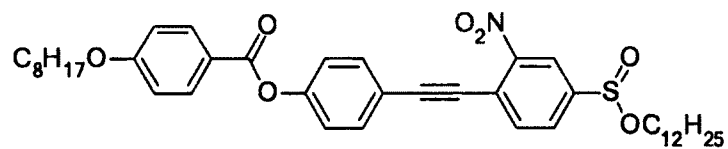
4-((2-nitro-4-(octyloxysulfinyl)phenyl)ethynyl)phenyl-4-(dodecyloxy)benzoate (51)

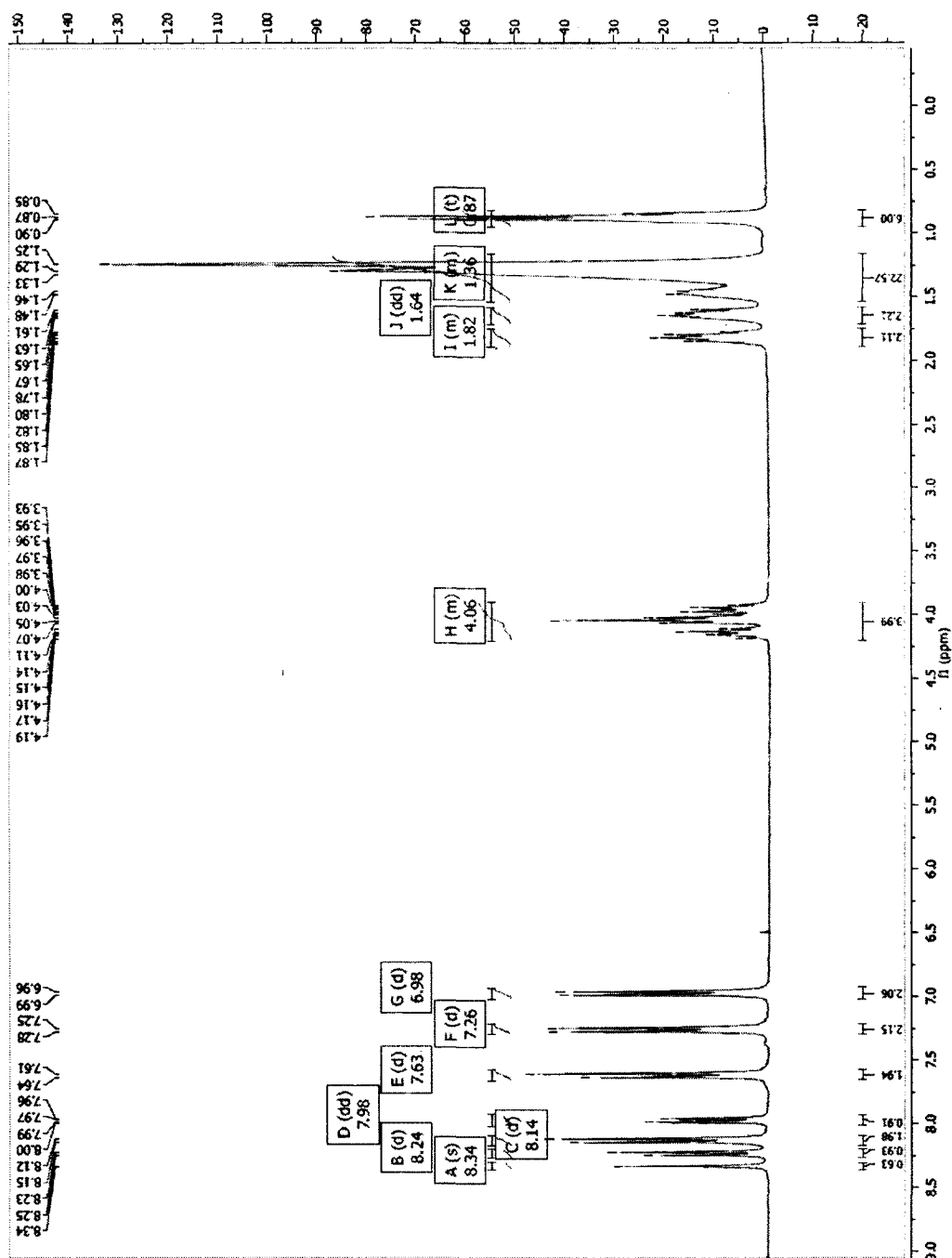


4-((2-nitro-4-(octyloxysulfinyl)phenyl)ethynyl)phenyl-4-(tetradecyloxy)benzoate (52)

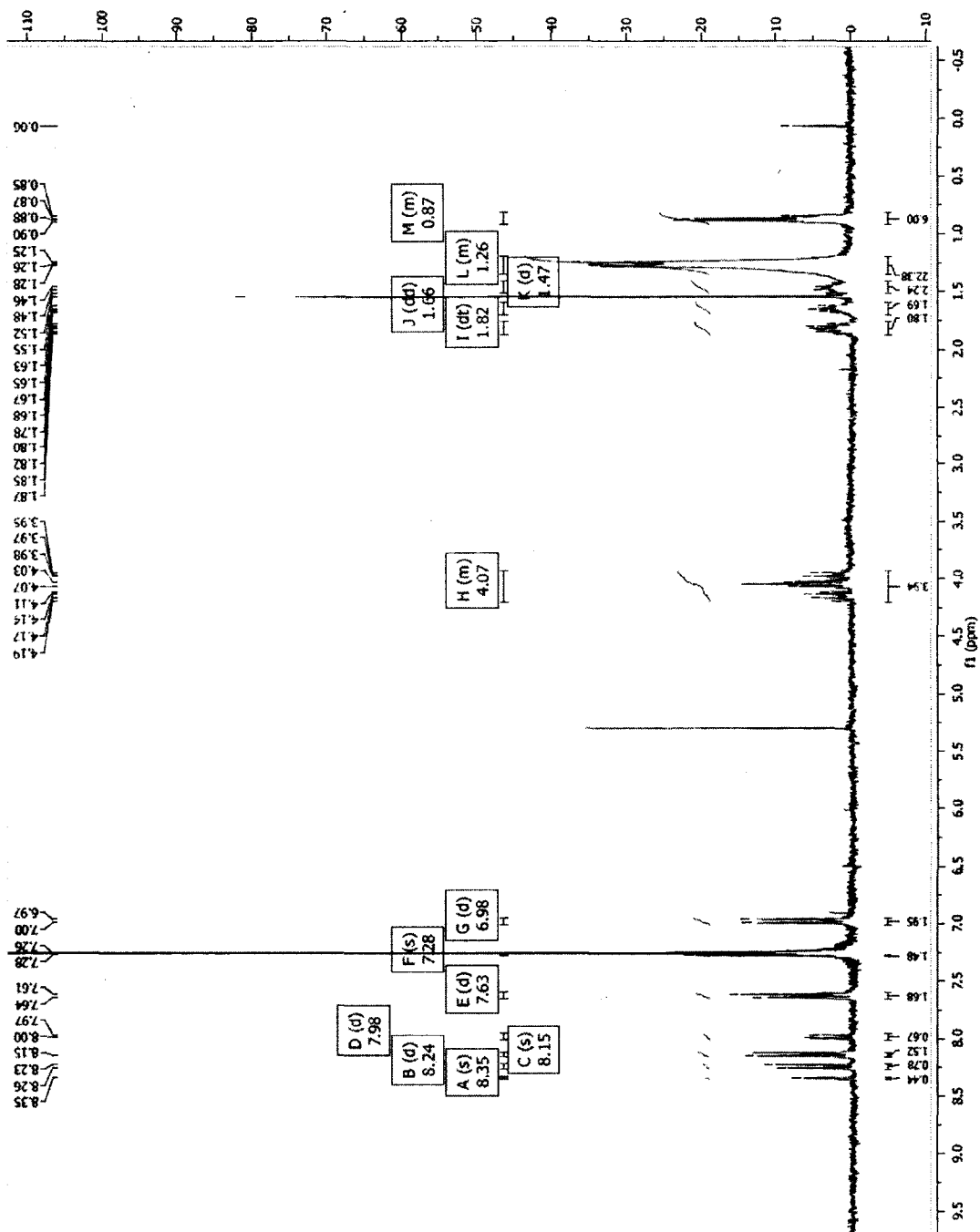
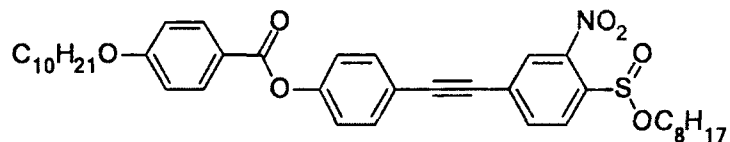


4-((2-nitro-4-(dodecyloxysulfinyl)phenyl)ethynyl)phenyl-4-(octyloxy)benzoate (53)

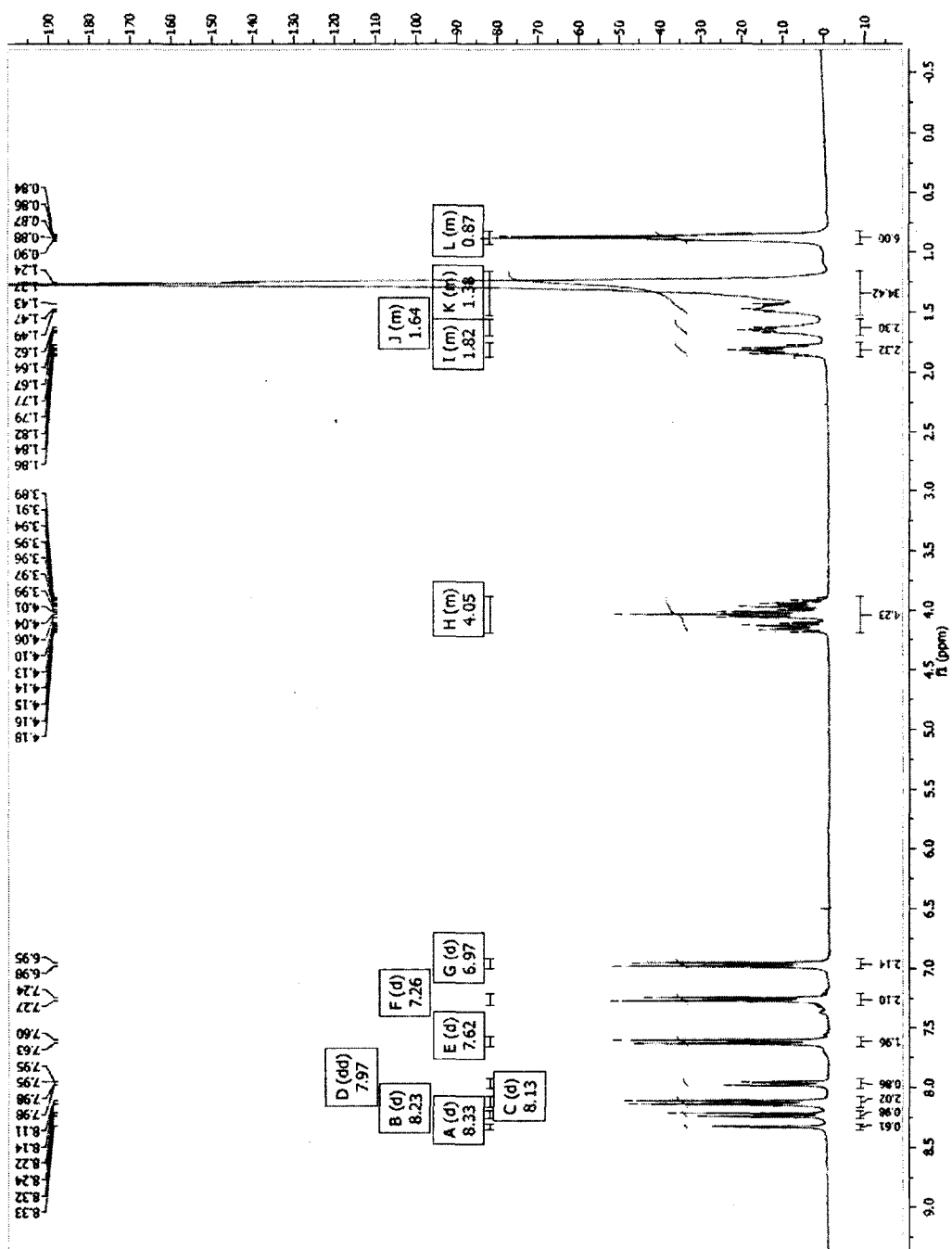
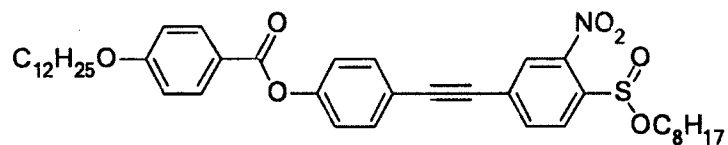


CCCCCCCCOc1ccc(cc1)C(=O)Oc2ccc(cc2)C#Cc3ccc(cc3)[N+](=O)[S-](=O)OCCCCCCCC

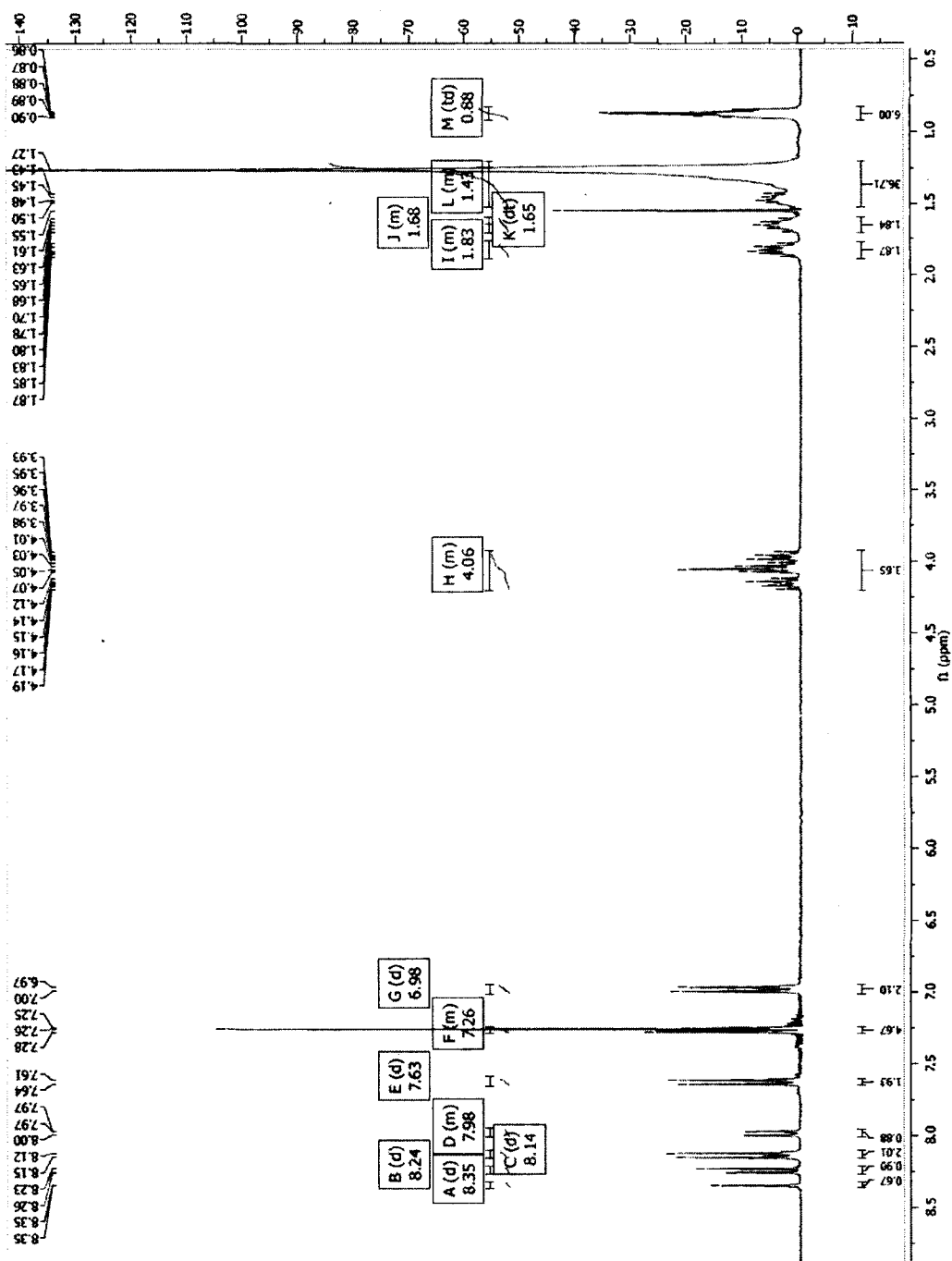
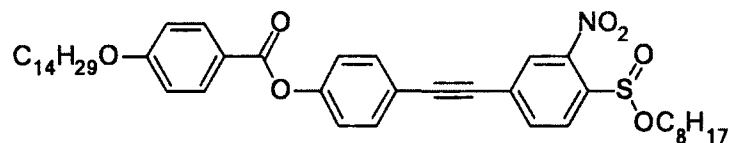
4-((3-nitro-4-(octyloxysulfinyl)phenyl)ethynyl)phenyl-4-(decyloxy)benzoate (55)



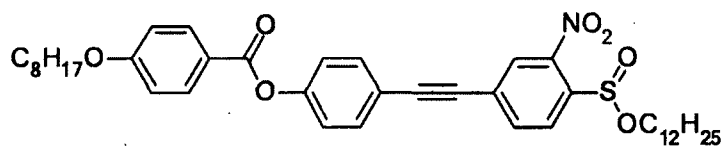
4-((3-nitro-4-(octyloxysulfinyl)phenyl)ethynyl)phenyl-4-(dodecyloxy)benzoate (56)

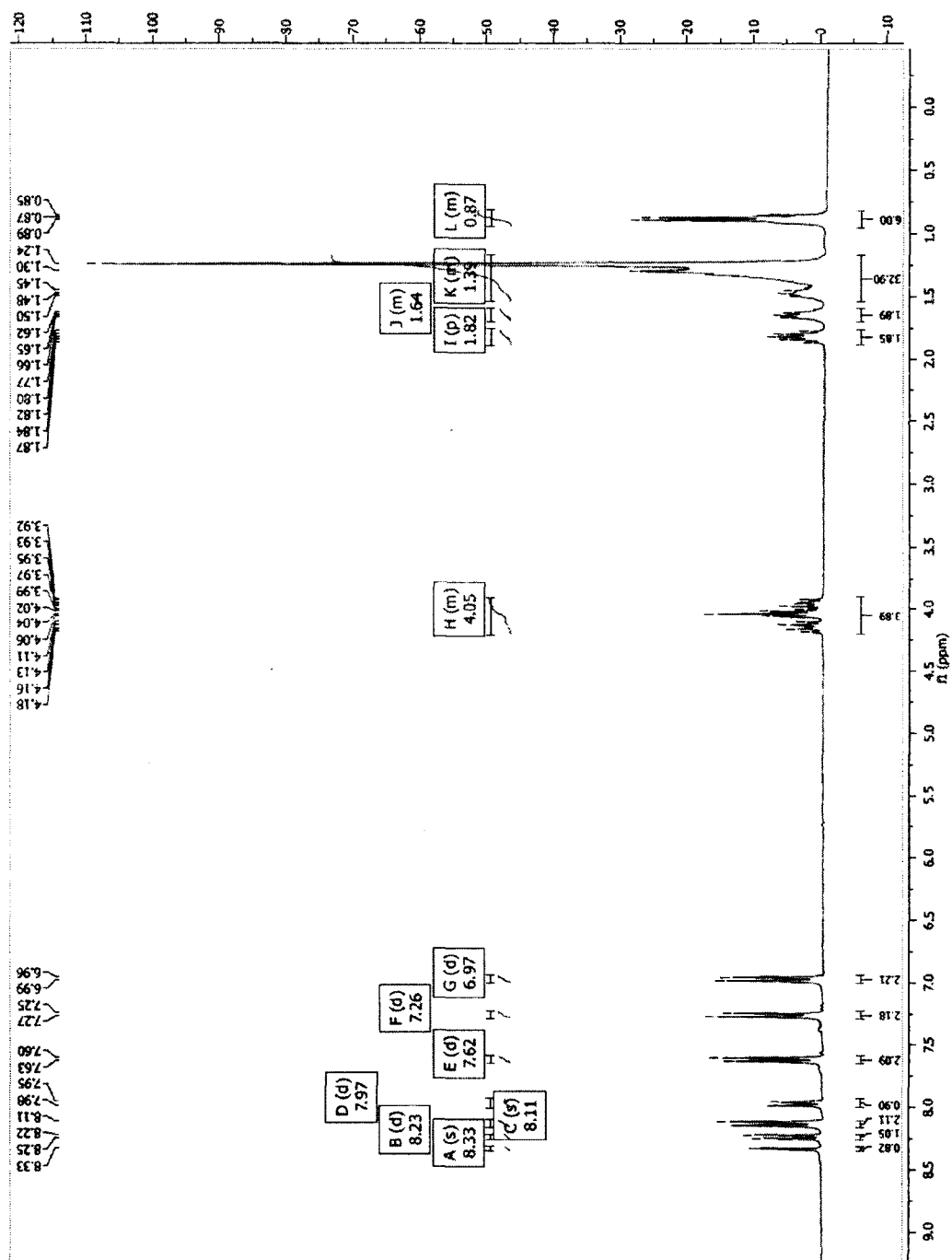


4-((3-nitro-4-(octyloxysulfinyl)phenyl)ethynyl)phenyl-4-(tetradecyloxy)benzoate (57)

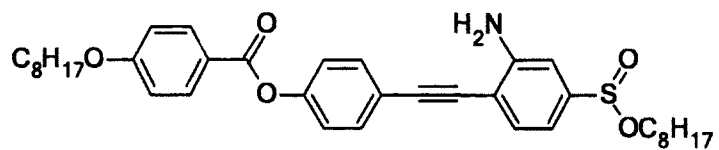


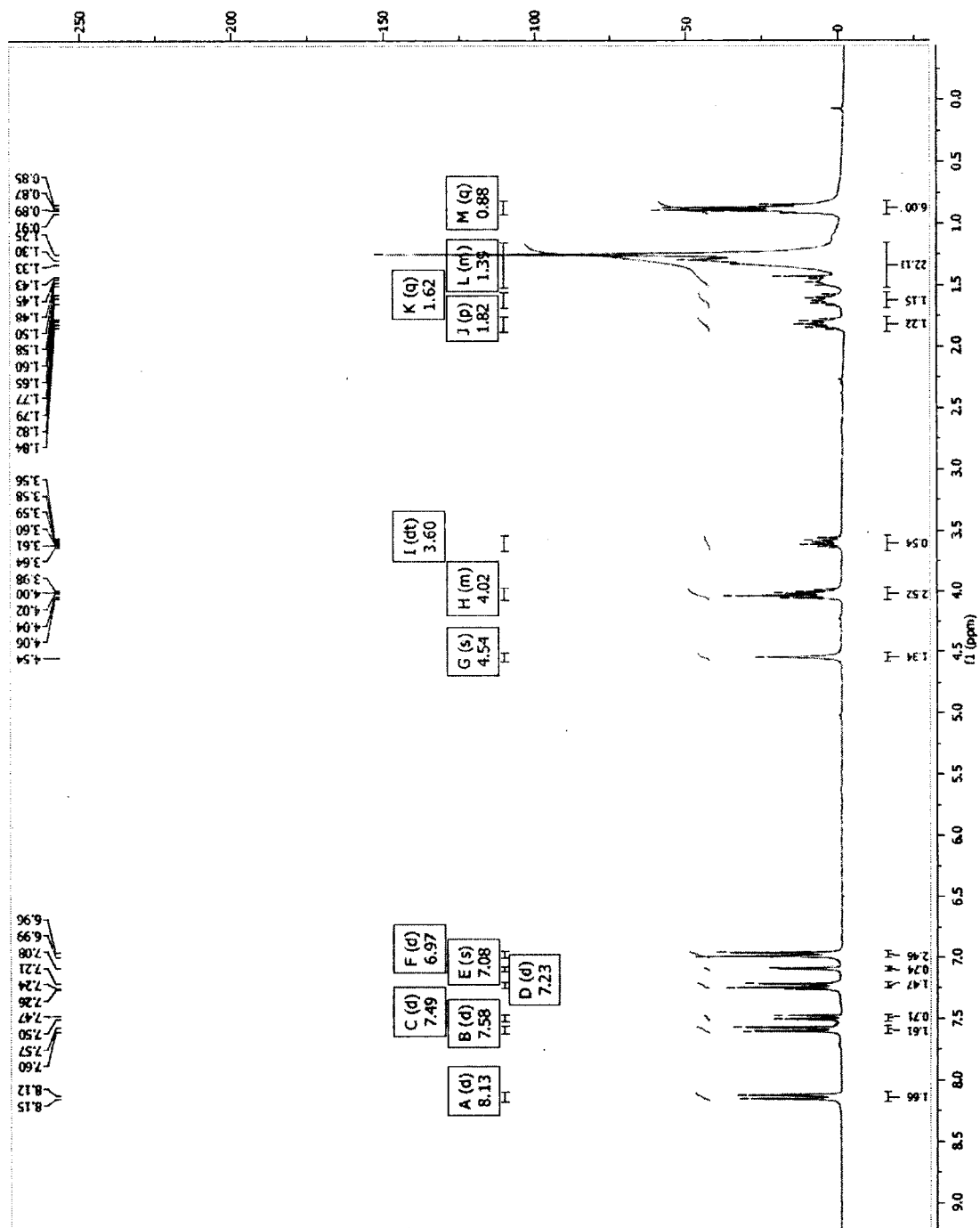
4-((3-nitro



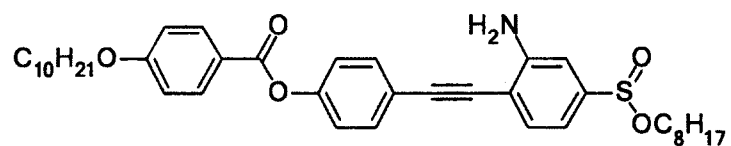


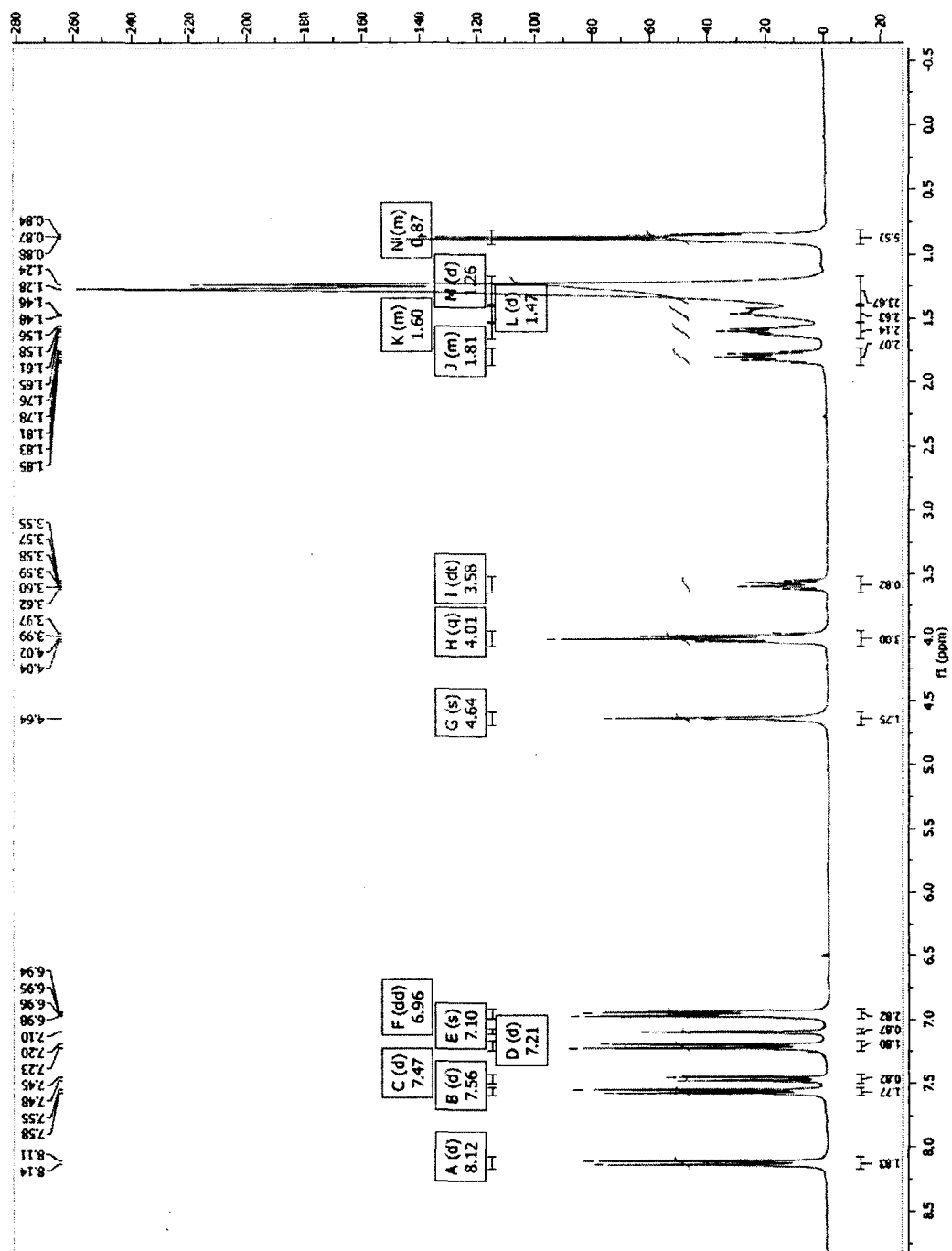
4-((2-amino-4-(octyloxysulfinyl)phenyl)ethyl)phenyl 4-(octyloxy)benzoate (62)



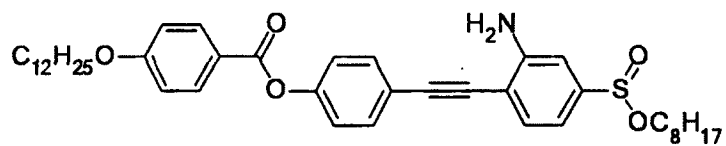


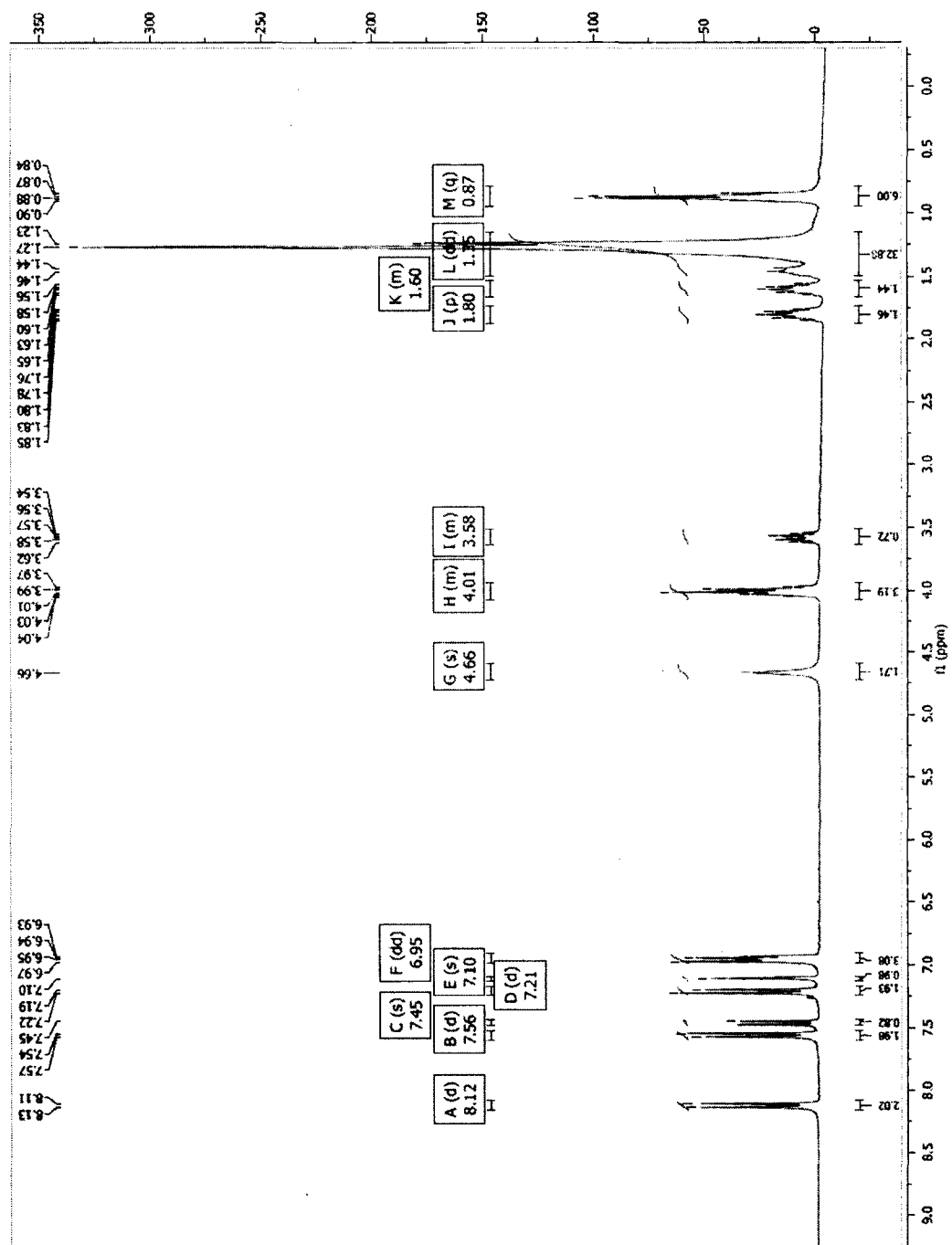
4-((2-amino-4-(octyloxysulfinyl)phenyl)ethyl)phenyl 4-(decyloxy)benzoate (63)



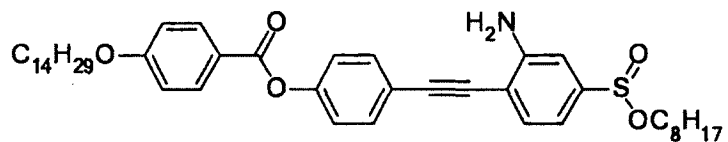


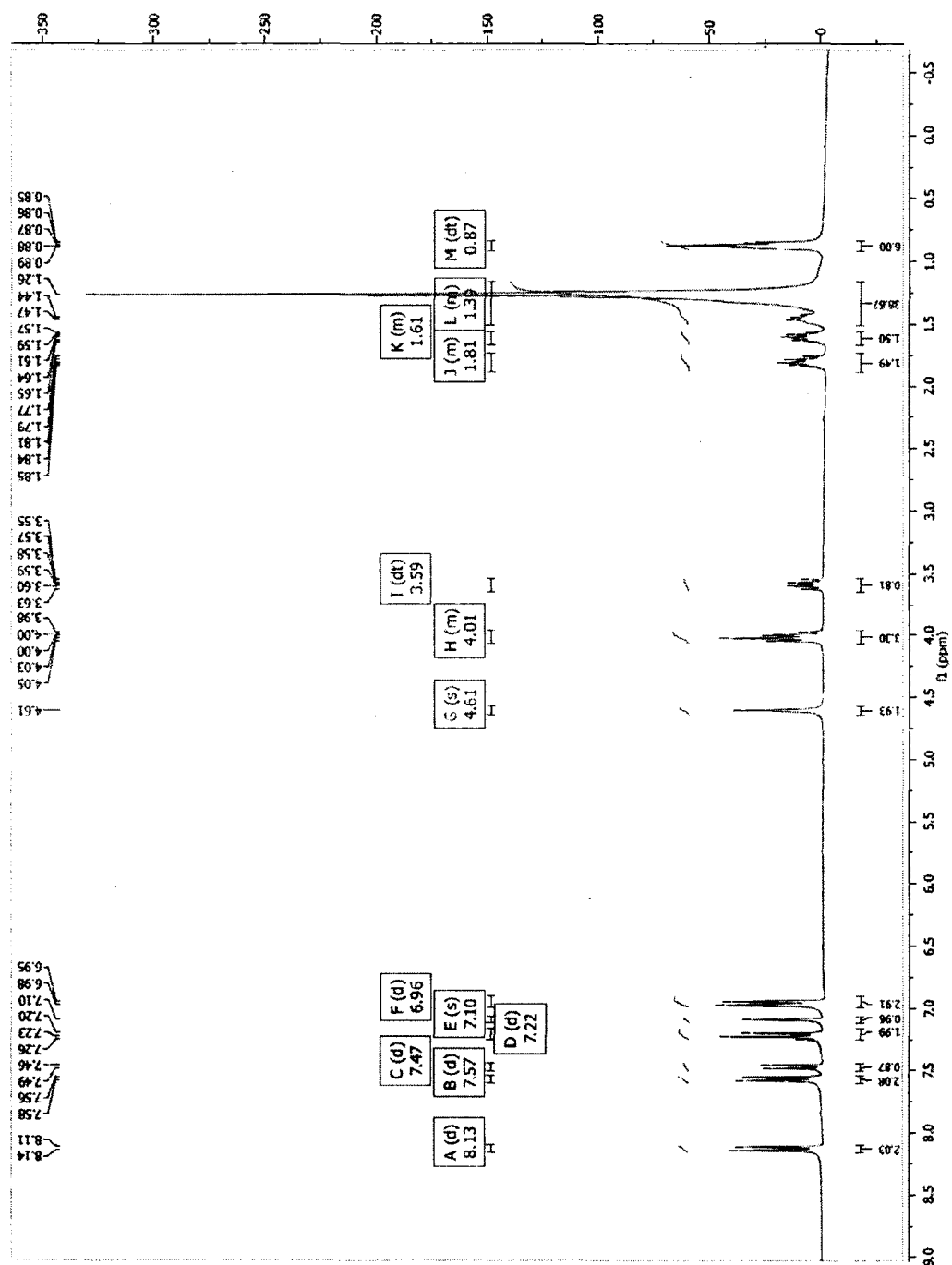
4-((2-amino-4-(octyloxysulfinyl)phenyl)ethyl)phenyl 4-(dodecyloxy)benzoate (60)



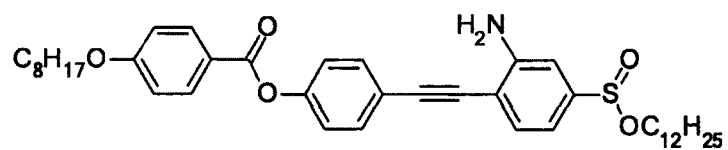


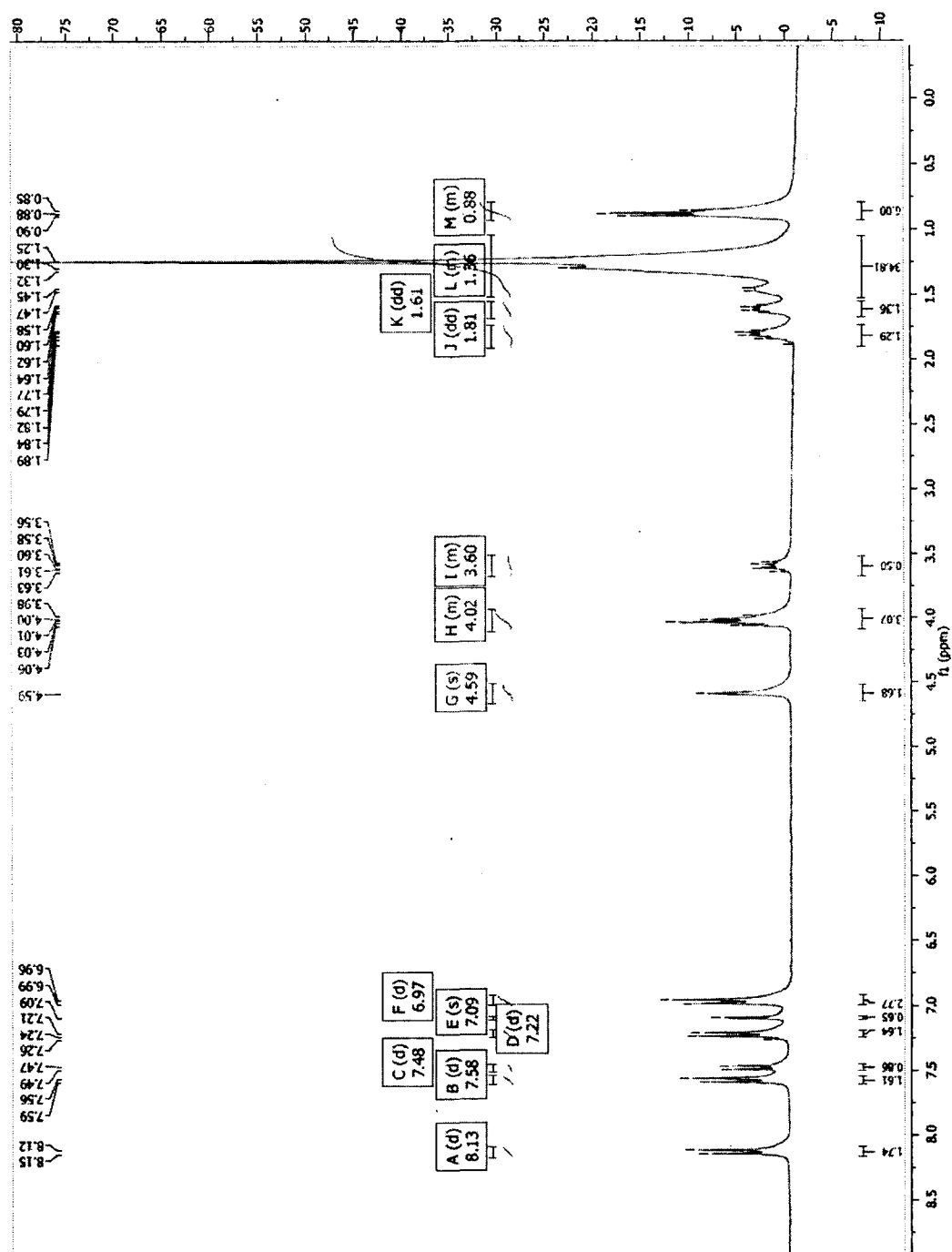
4-((2-amino-4-(octyloxysulfinyl)phenyl)ethyl)phenyl 4-(tetradecyloxy)benzoate (64)



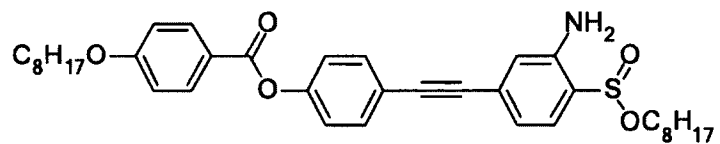


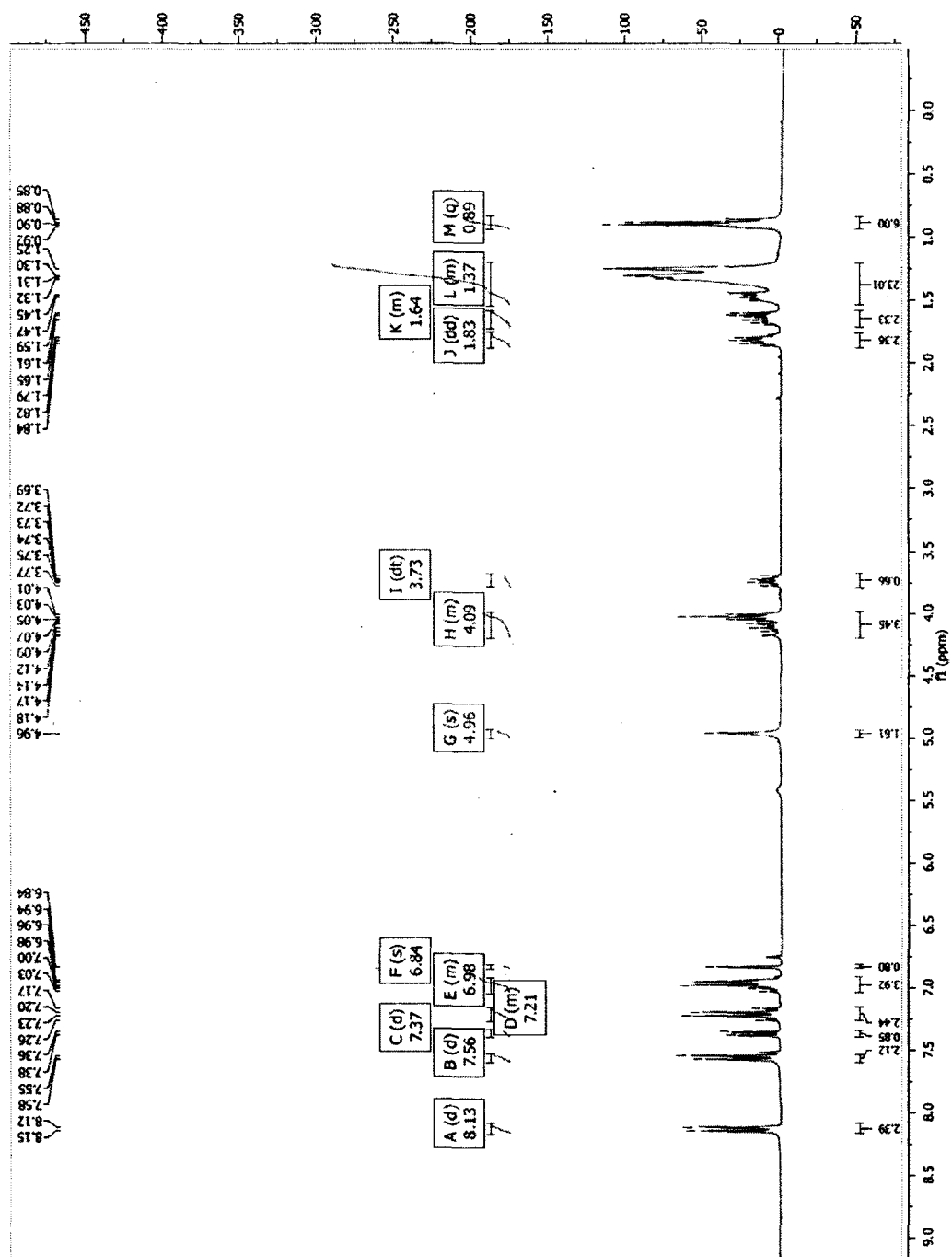
4-((2-amino-4-(dodecyloxysulfinyl)phenyl)ethyl)phenyl 4-(octyloxy)benzoate (43)



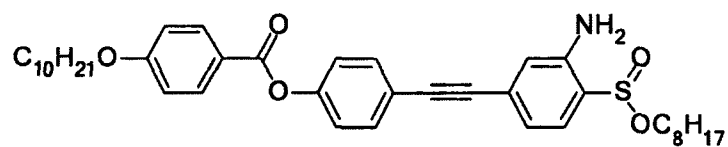


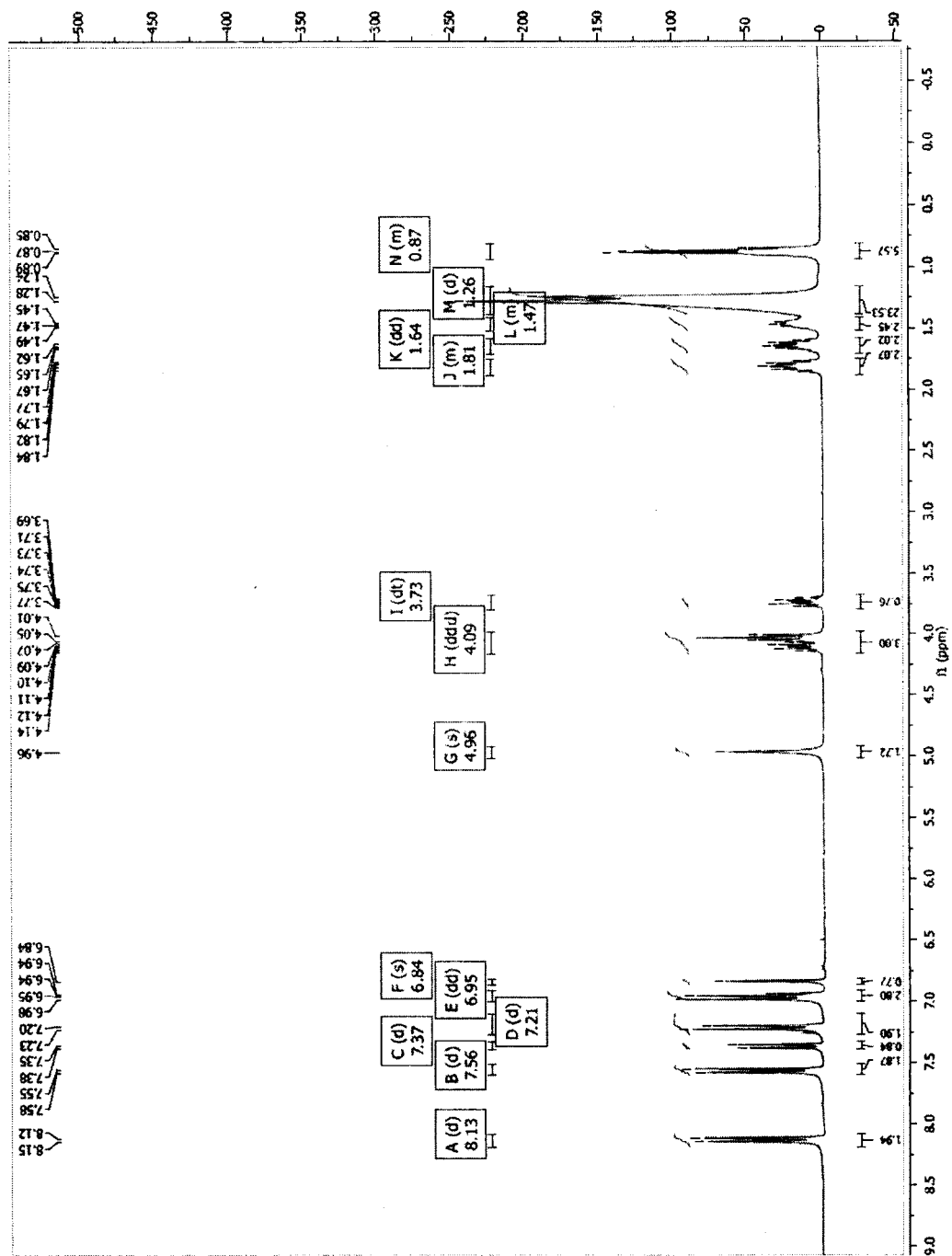
4-((3-amino-4-(octyloxysulfinyl)phenyl)ethyl)phenyl 4-(octyloxy)benzoate (66)



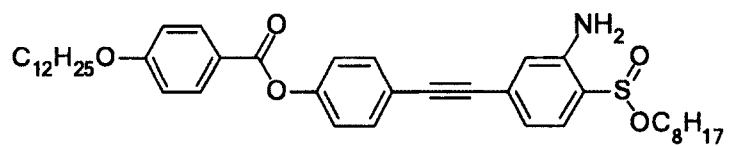


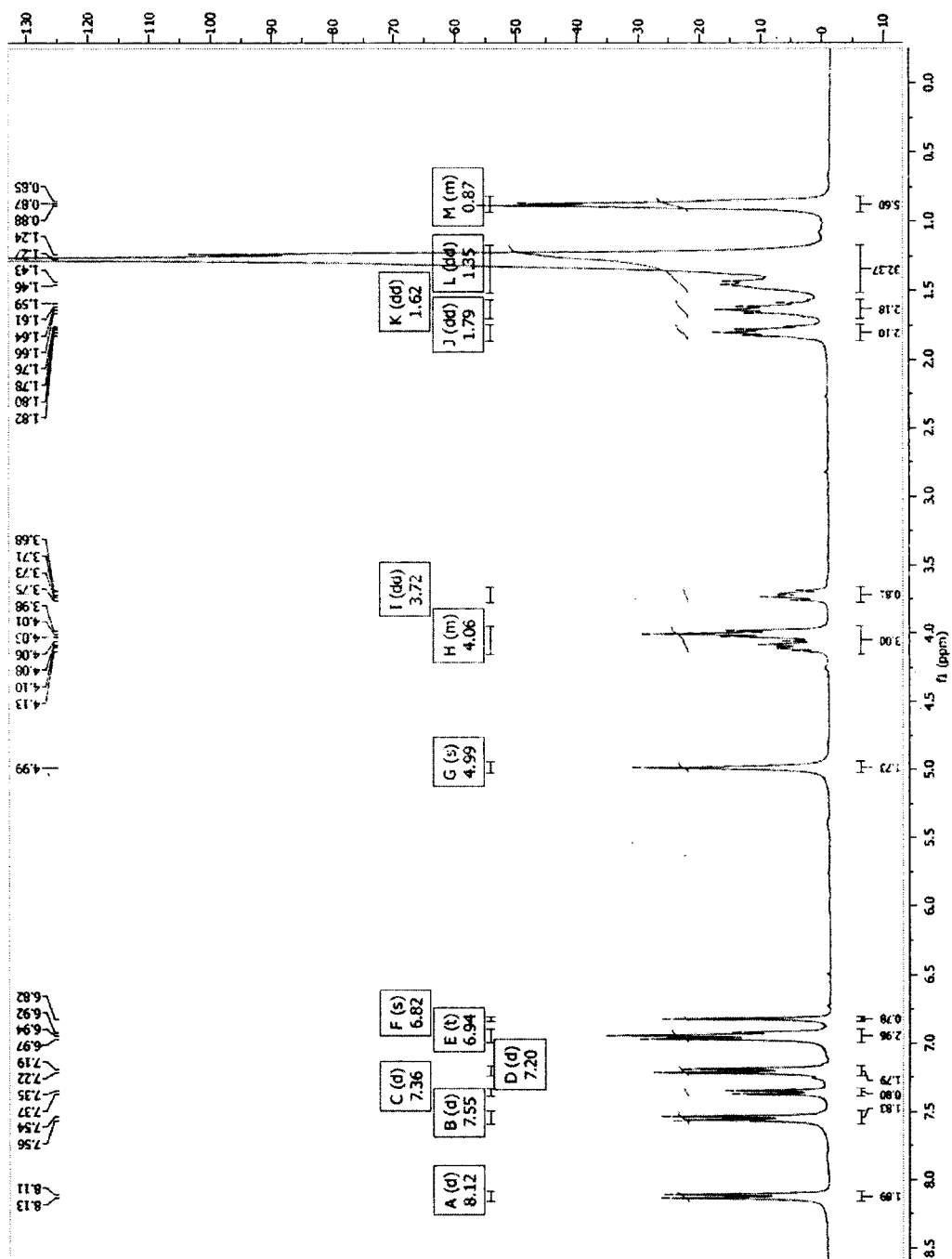
4-((3-amino-4-(octyloxysulfinyl)phenyl)ethyl)phenyl 4-(decyloxy)benzoate (67)



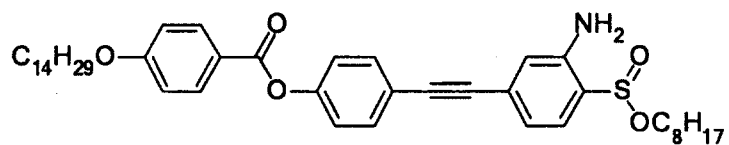


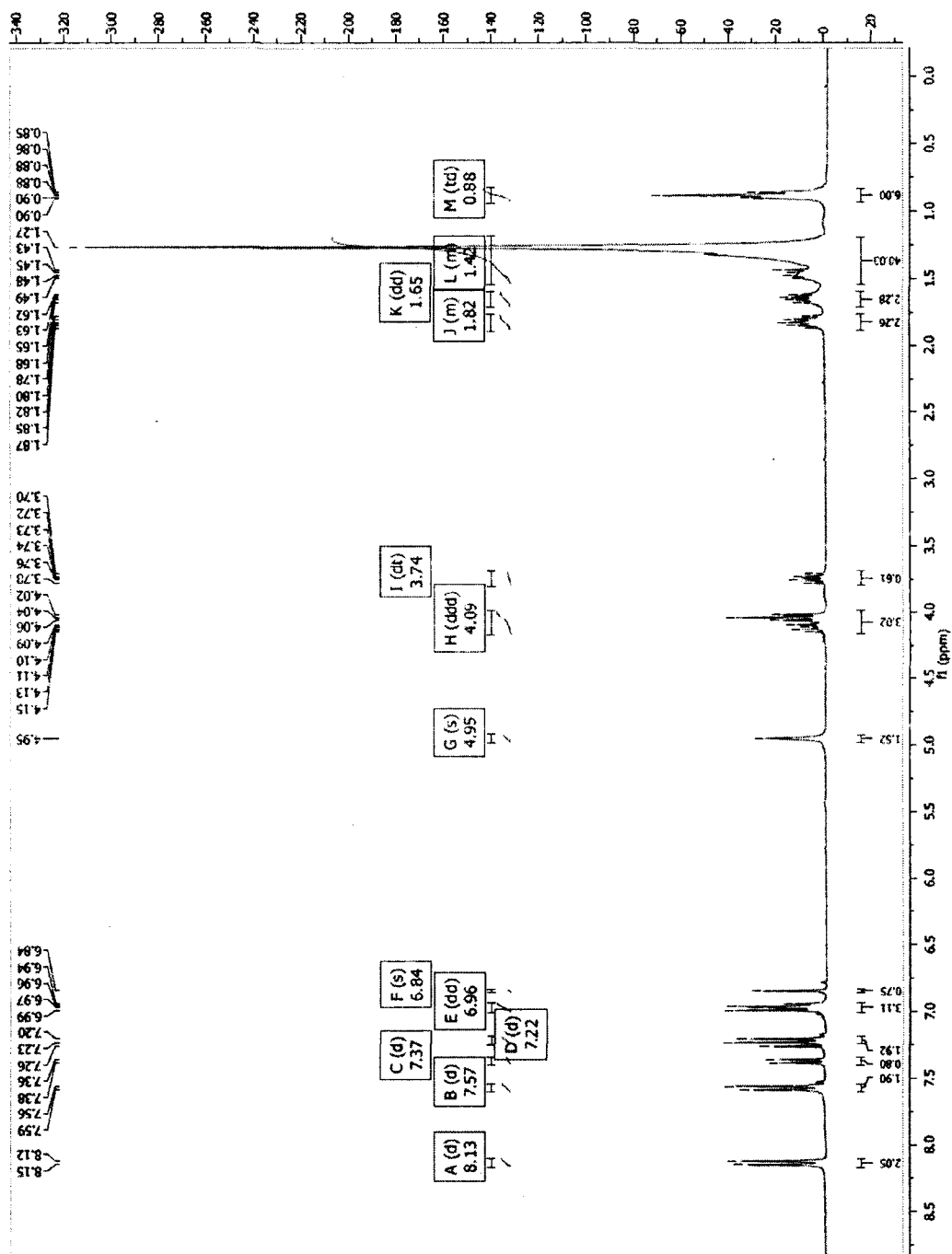
4-((3-amino-4-(octyloxysulfinyl)phenyl)ethyl)phenyl 4-(dodecyloxy)benzoate (61)



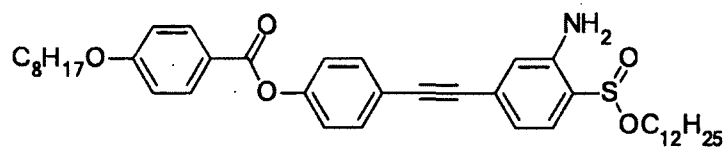


4-((3-amino-4-(octyloxysulfinyl)phenyl)ethyl)phenyl 4-(tetradecyloxy)benzoate (68)

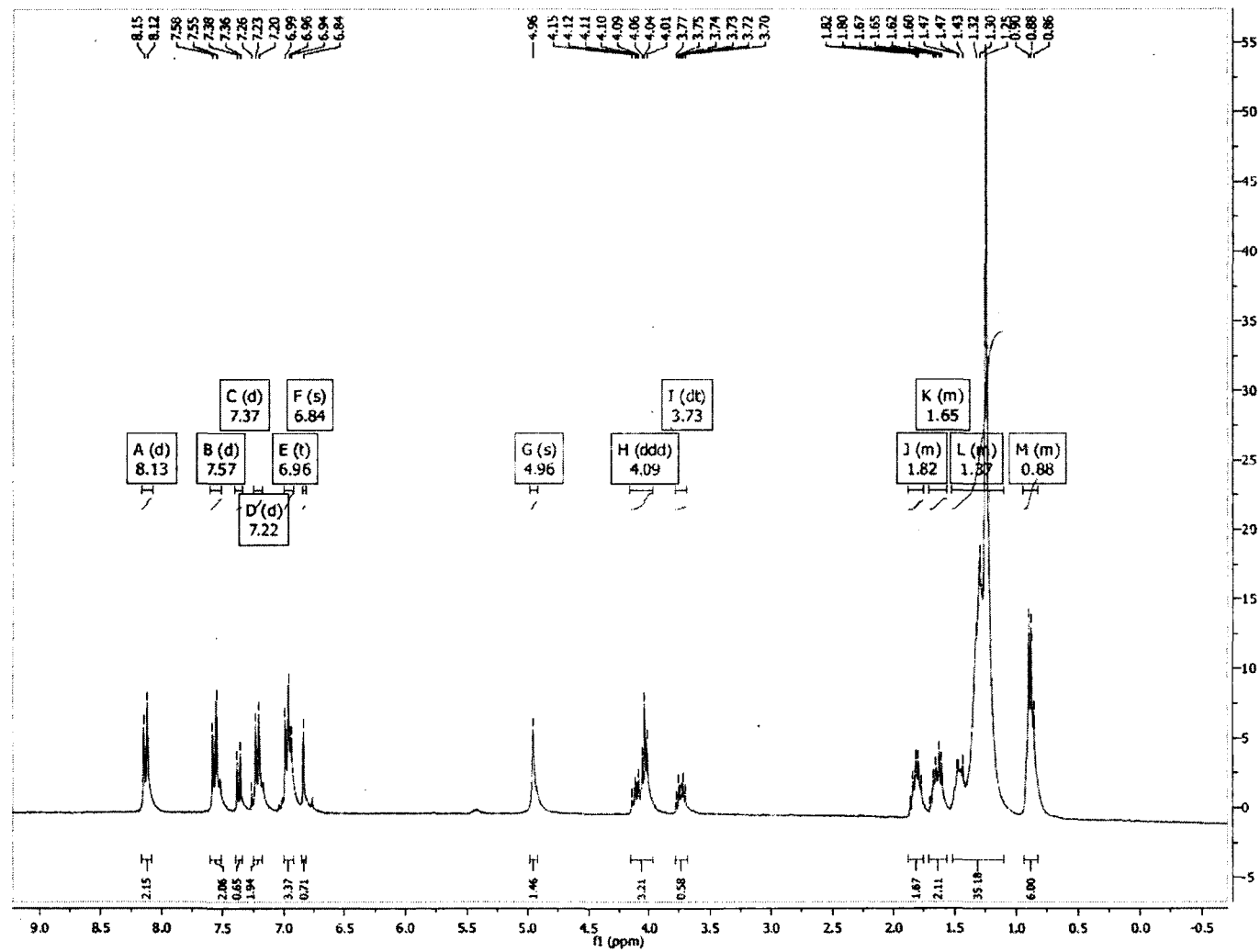




4-((3-amino-4-(dodecyloxysulfinyl)phenyl)ethyl)phenyl 4-(octyloxy)benzoate (69)

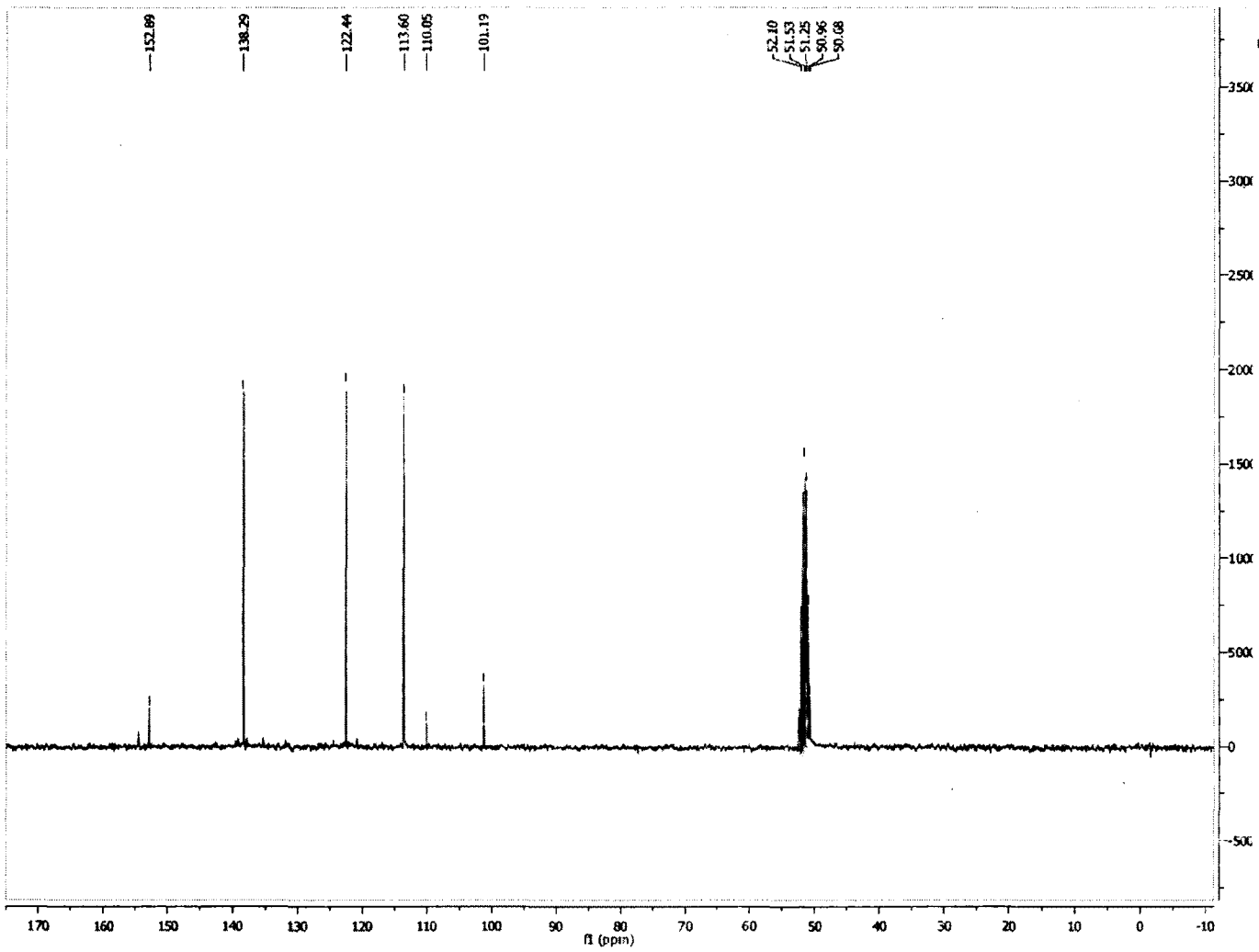
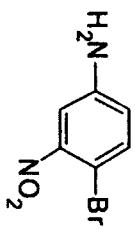


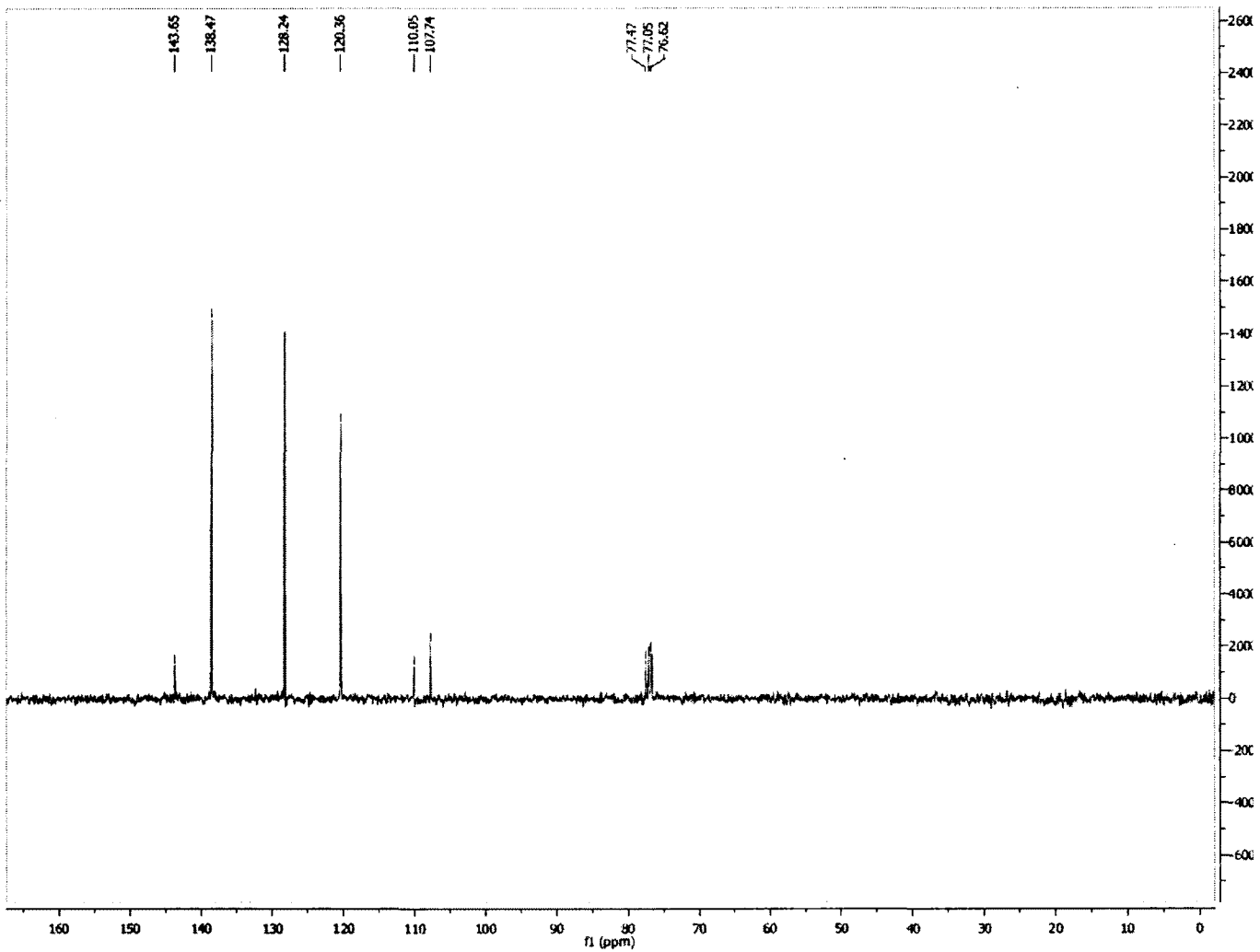
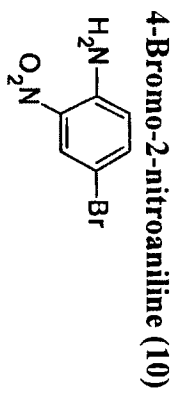
202



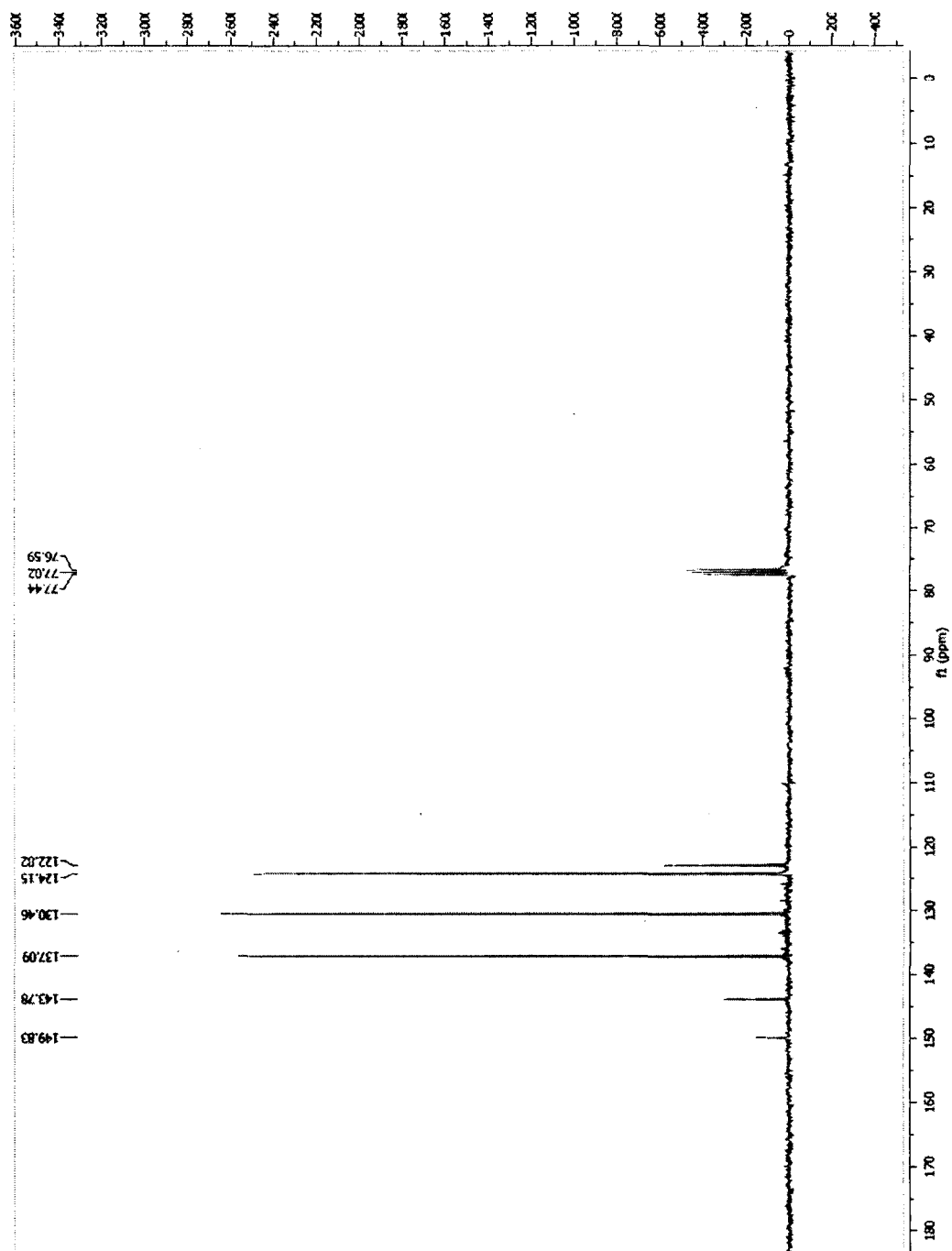
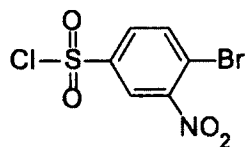
ANNEXE 2 : SPECTRES DE RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE DES CARBONES

4-Bromo-3-nitroaniline (8)

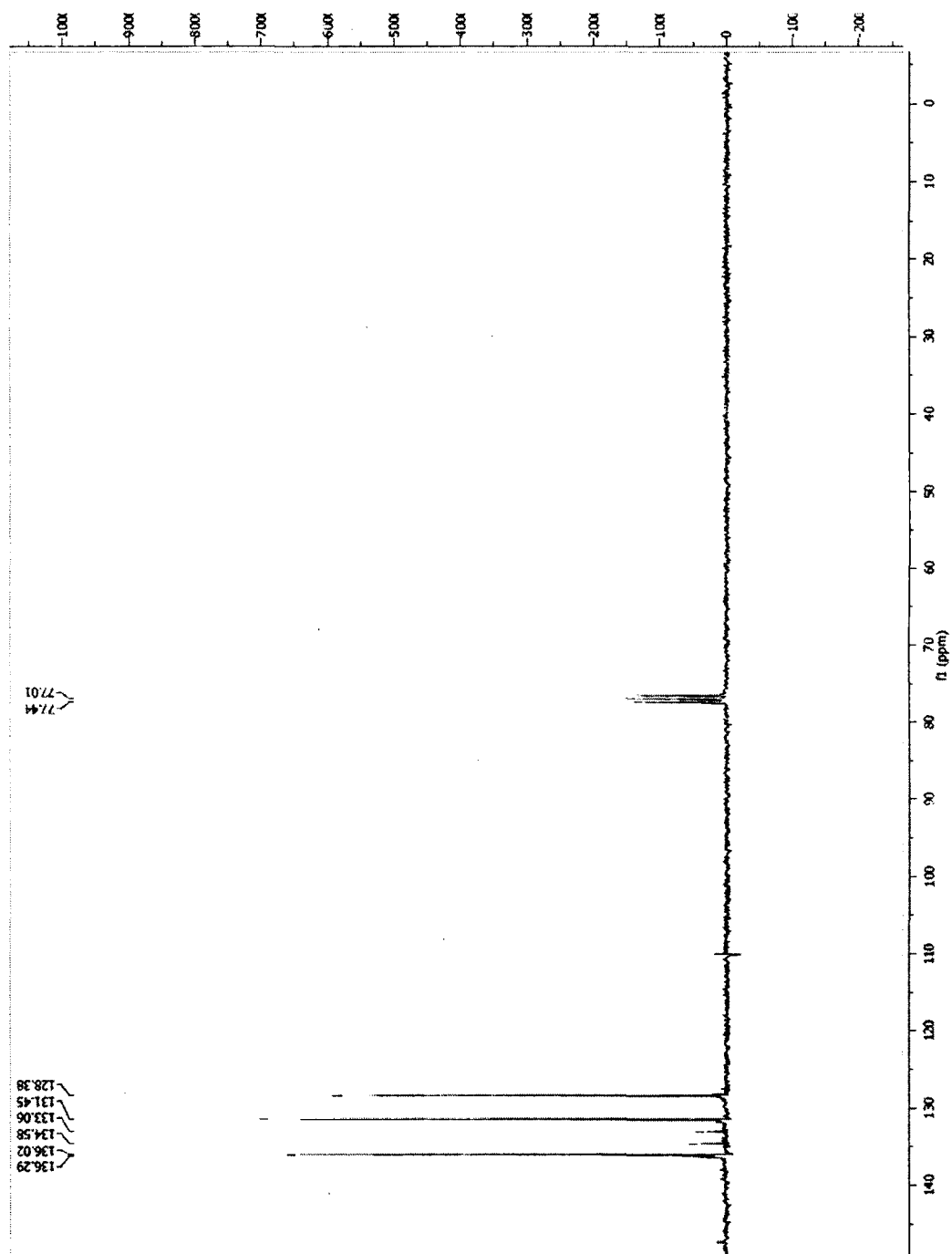
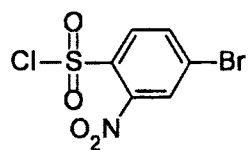




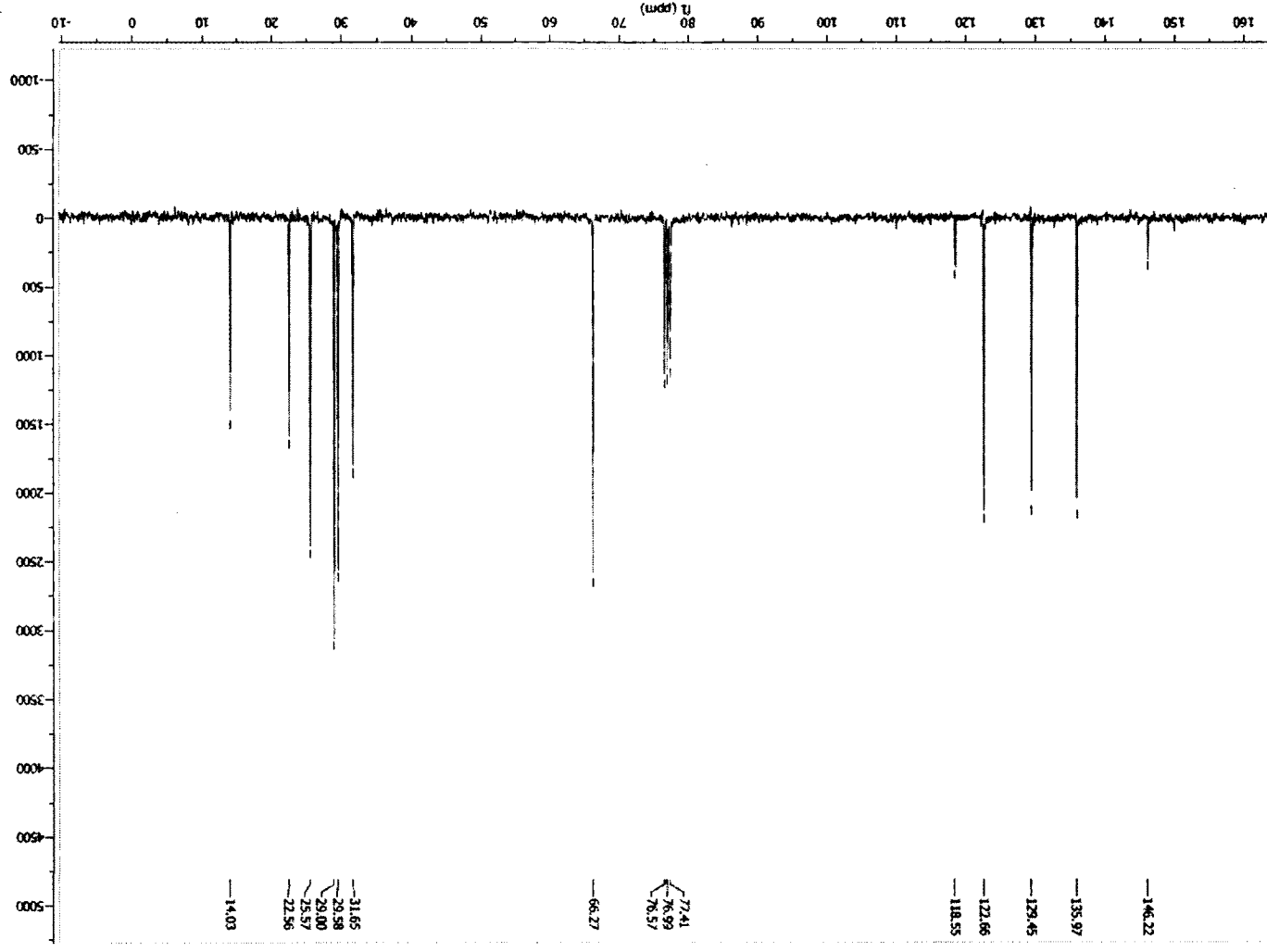
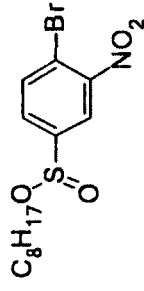
Chlorure de 4-Bromo-3-nitrobenzène-1-sulfonyl (11)



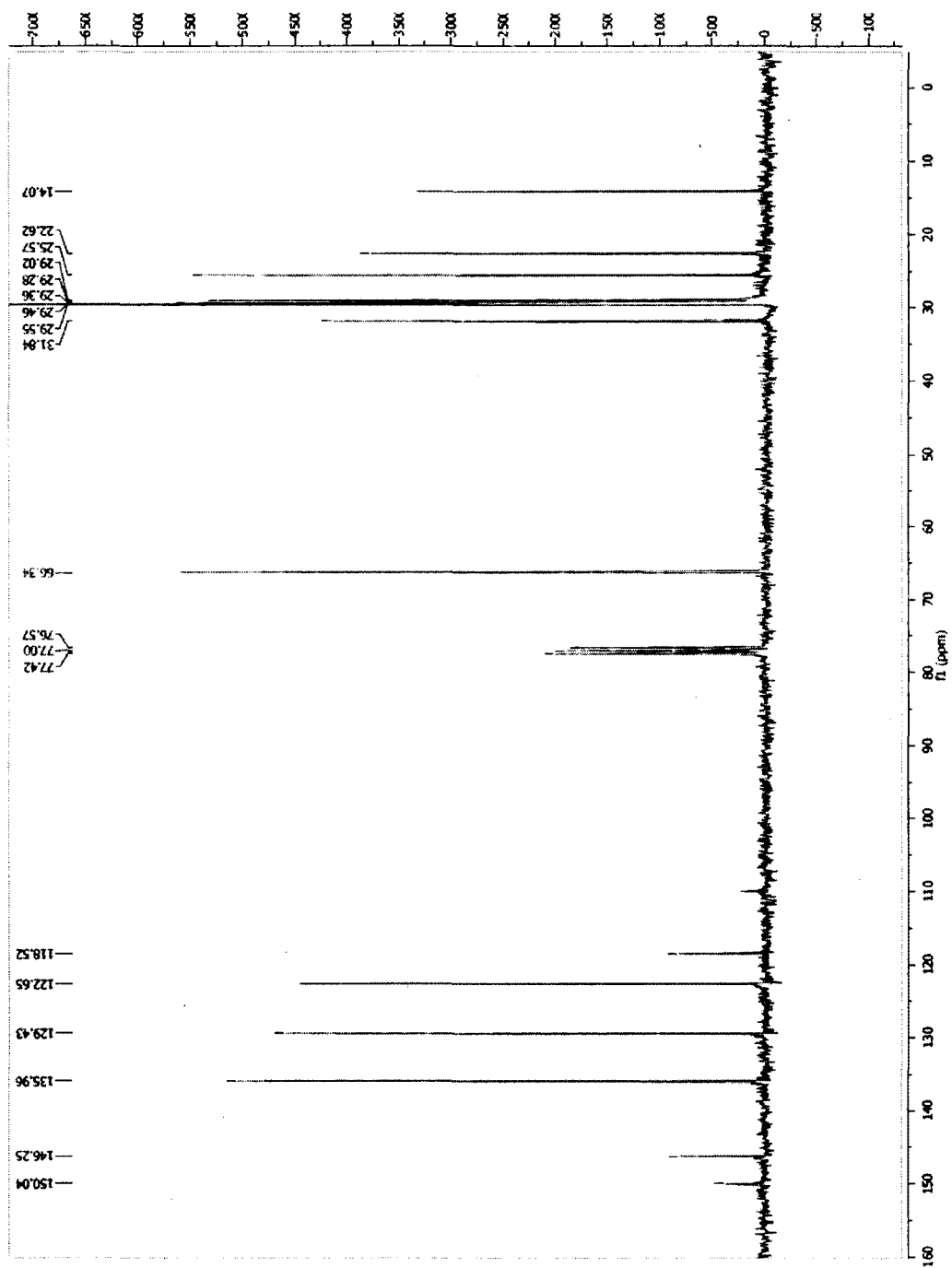
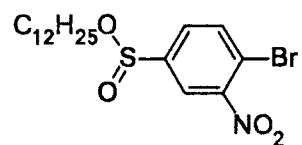
Chlorure de 4-Bromo-2-nitrobenzène-1-sulfonyl (12)



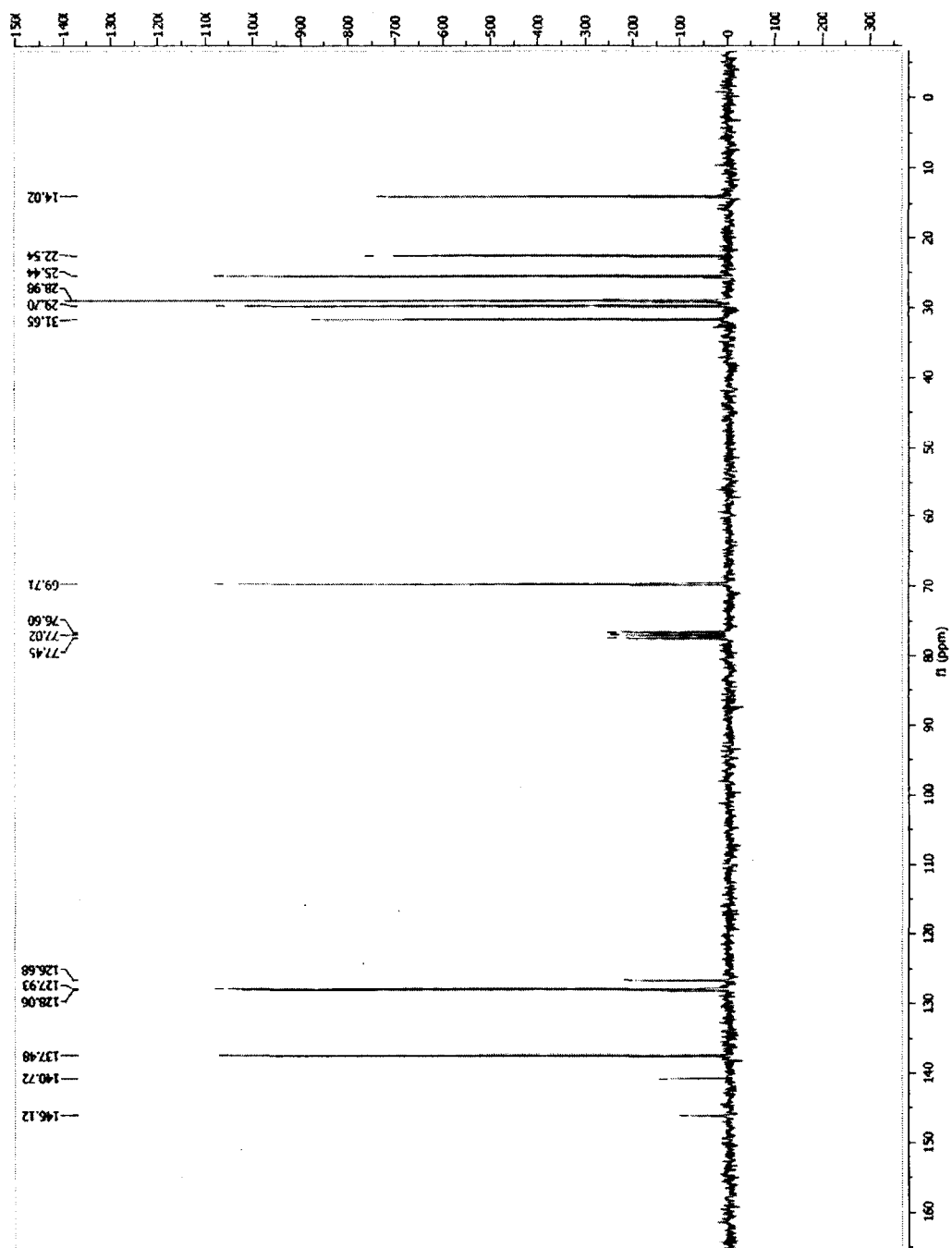
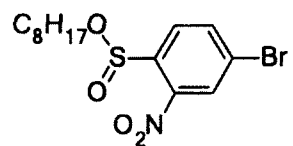
Octyle de 4-bromo-3-nitrobenzènesulfinate (15)



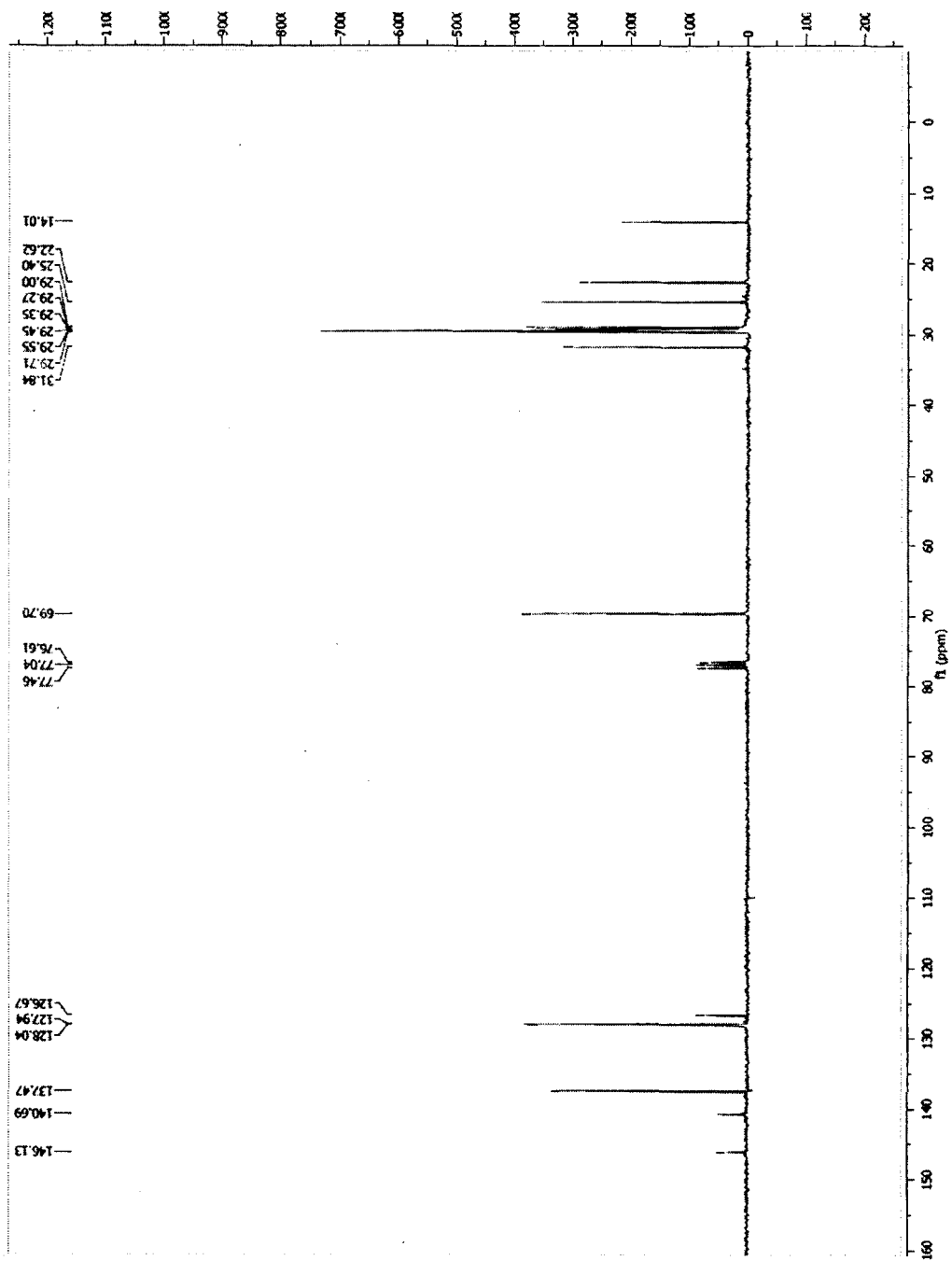
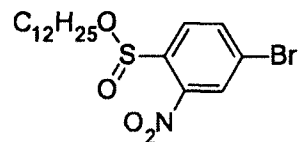
Dodecyle de 4-Bromo-3-nitrobenzènesulfinate (16)



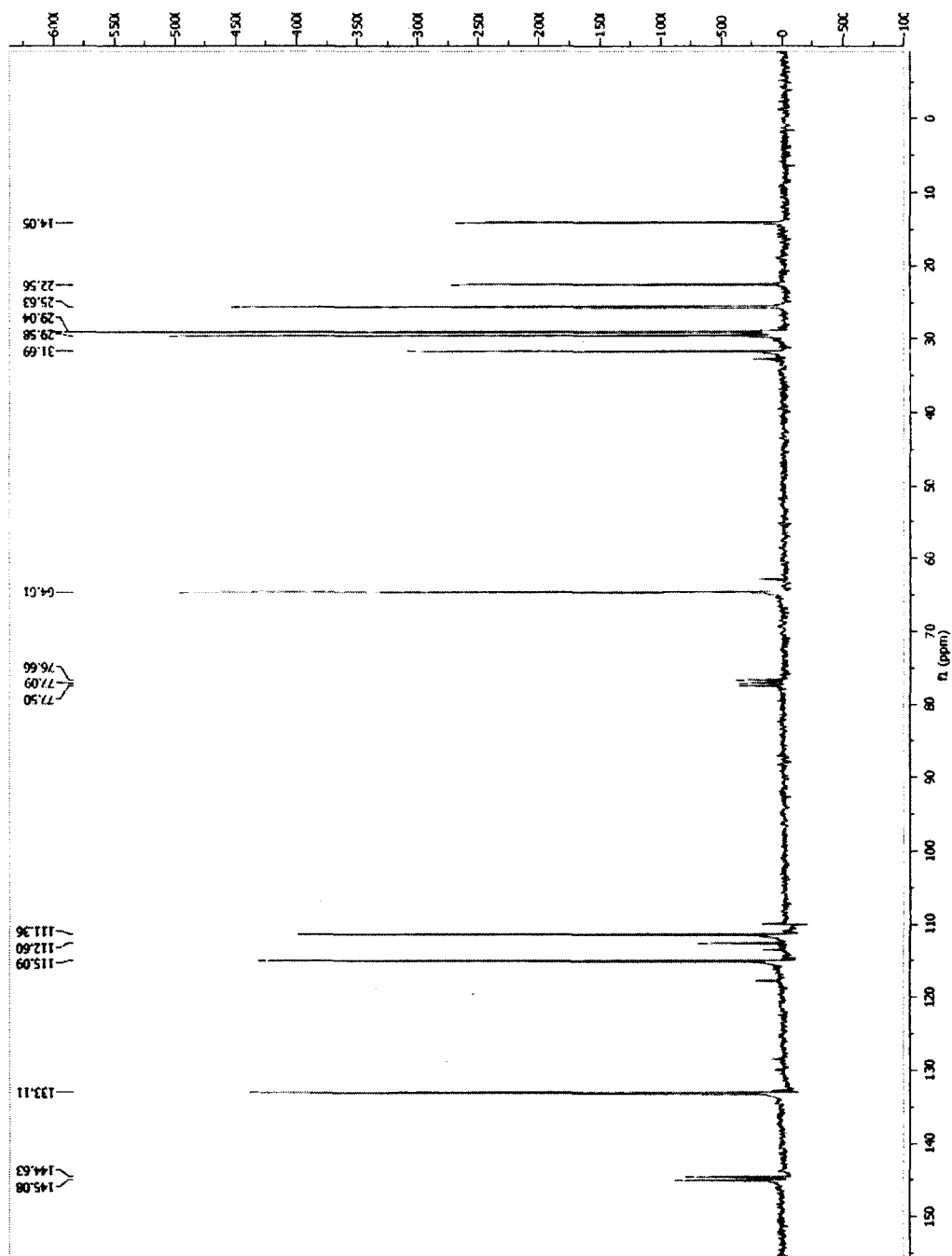
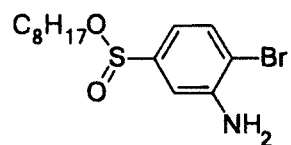
Octyle de 4-Bromo-2-nitrobenzènesulfinate (17)



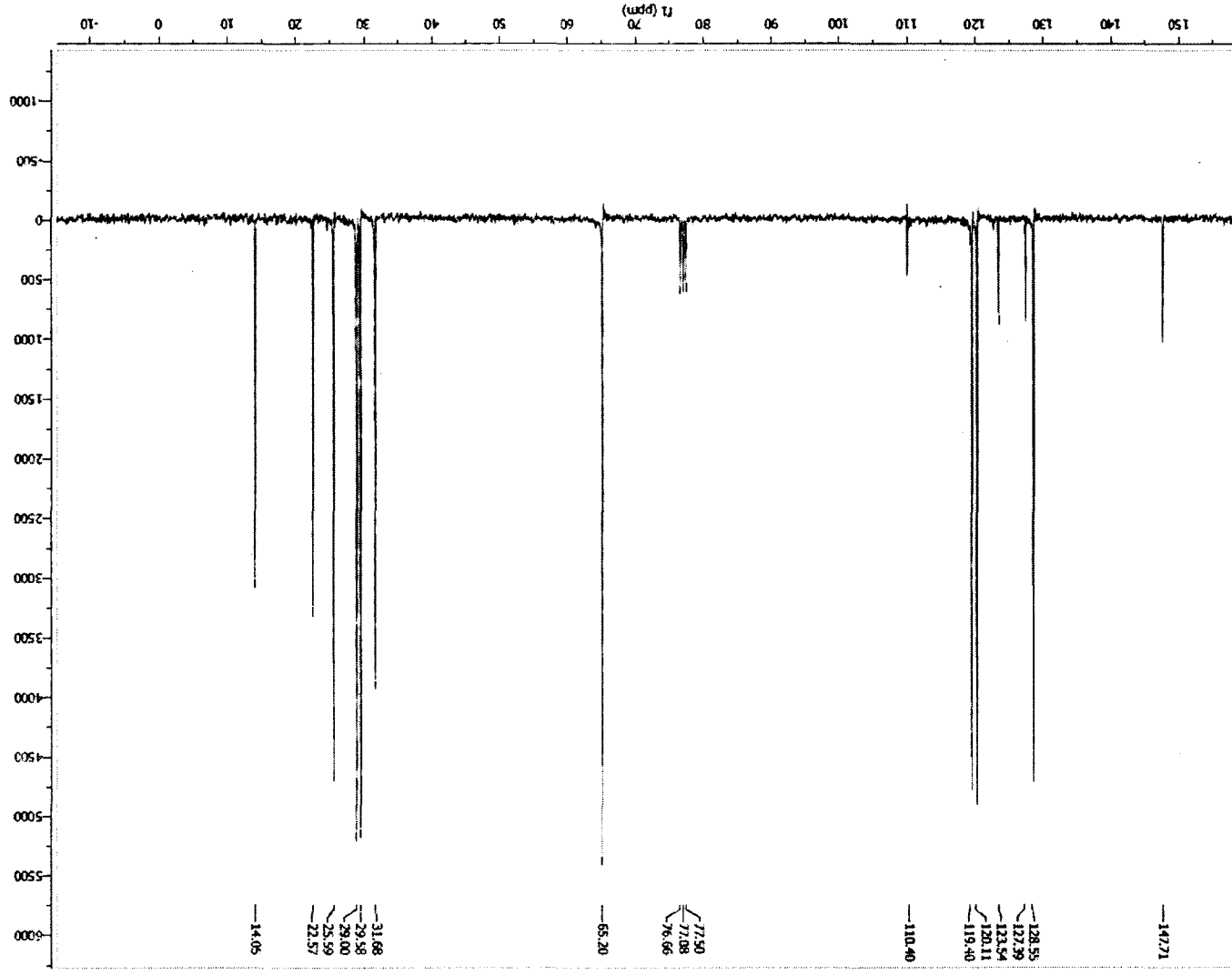
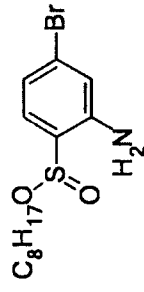
Dodecyle de 4-Bromo-2-nitrobenzènesulfinate (18)

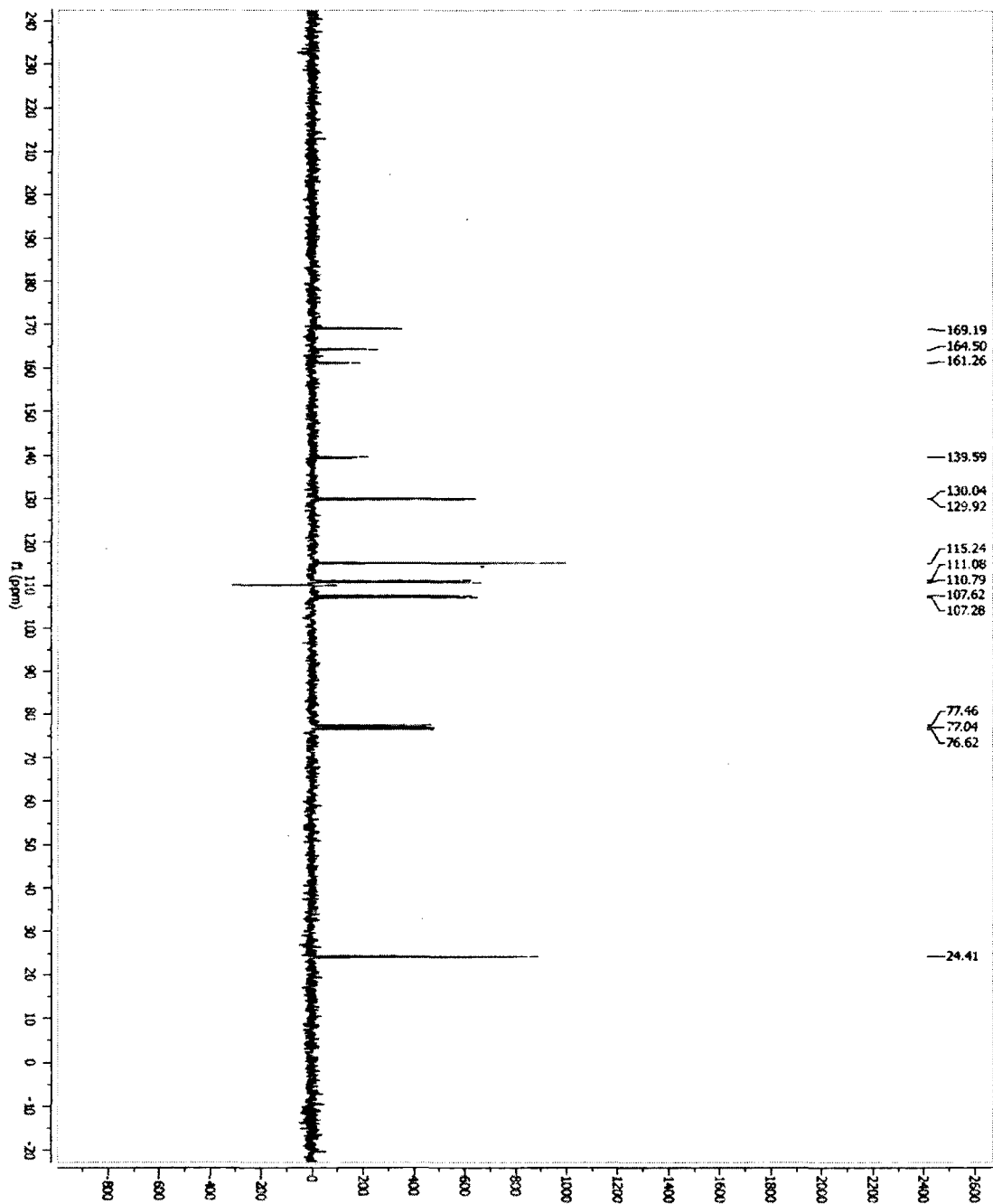
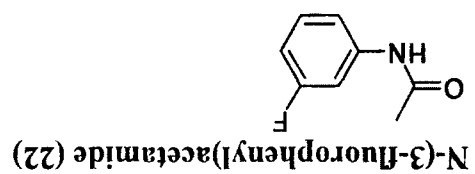


Octyle 3-amino-4-bromobenzenesulfinate (19)

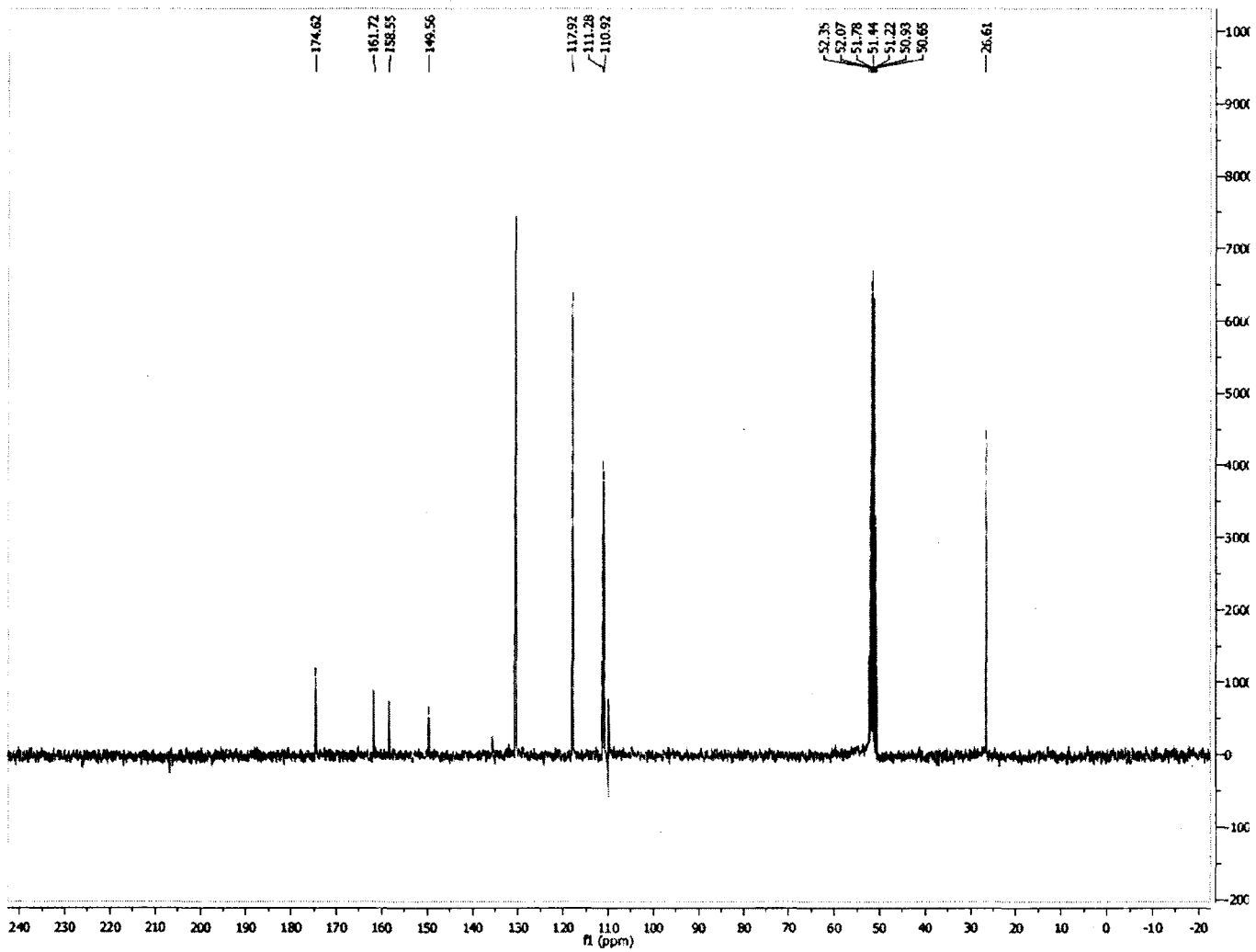
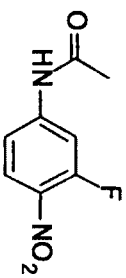


Octyle 2-amino-4-bromobenzenesulfinate (20)

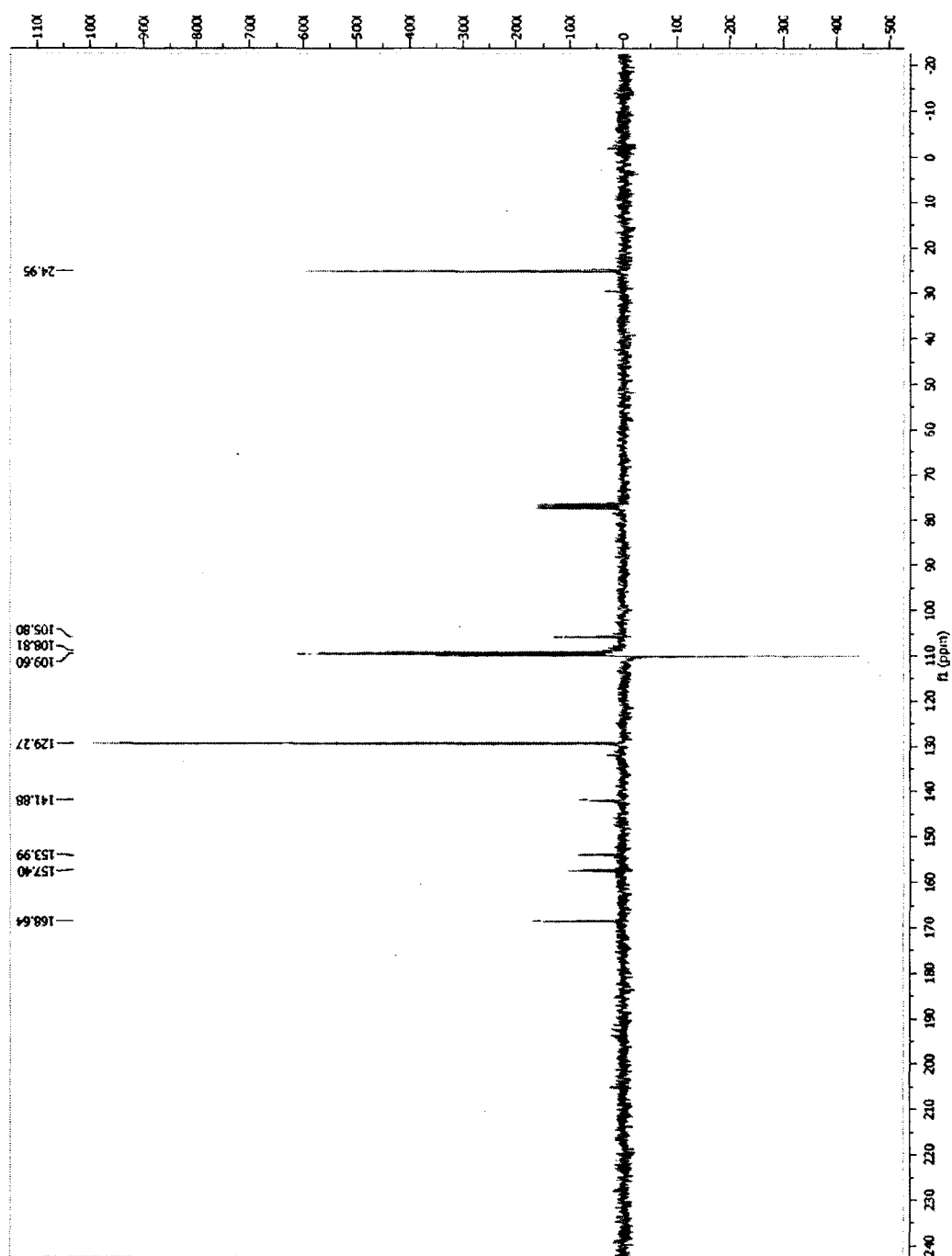
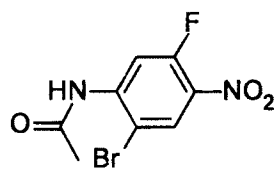




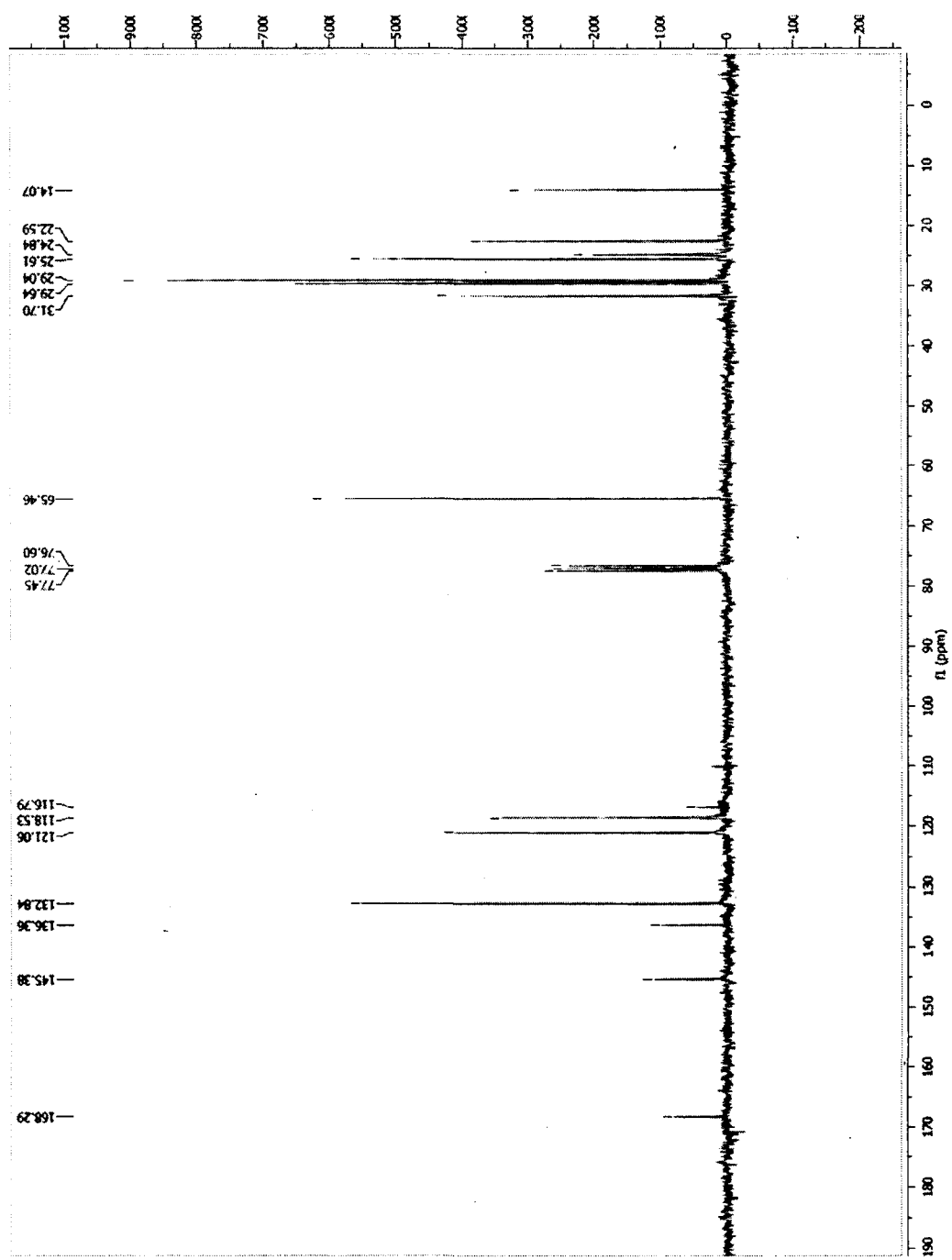
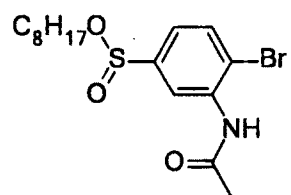
N-(3-fluoro-4-nitrophenyl)acetamide (24)



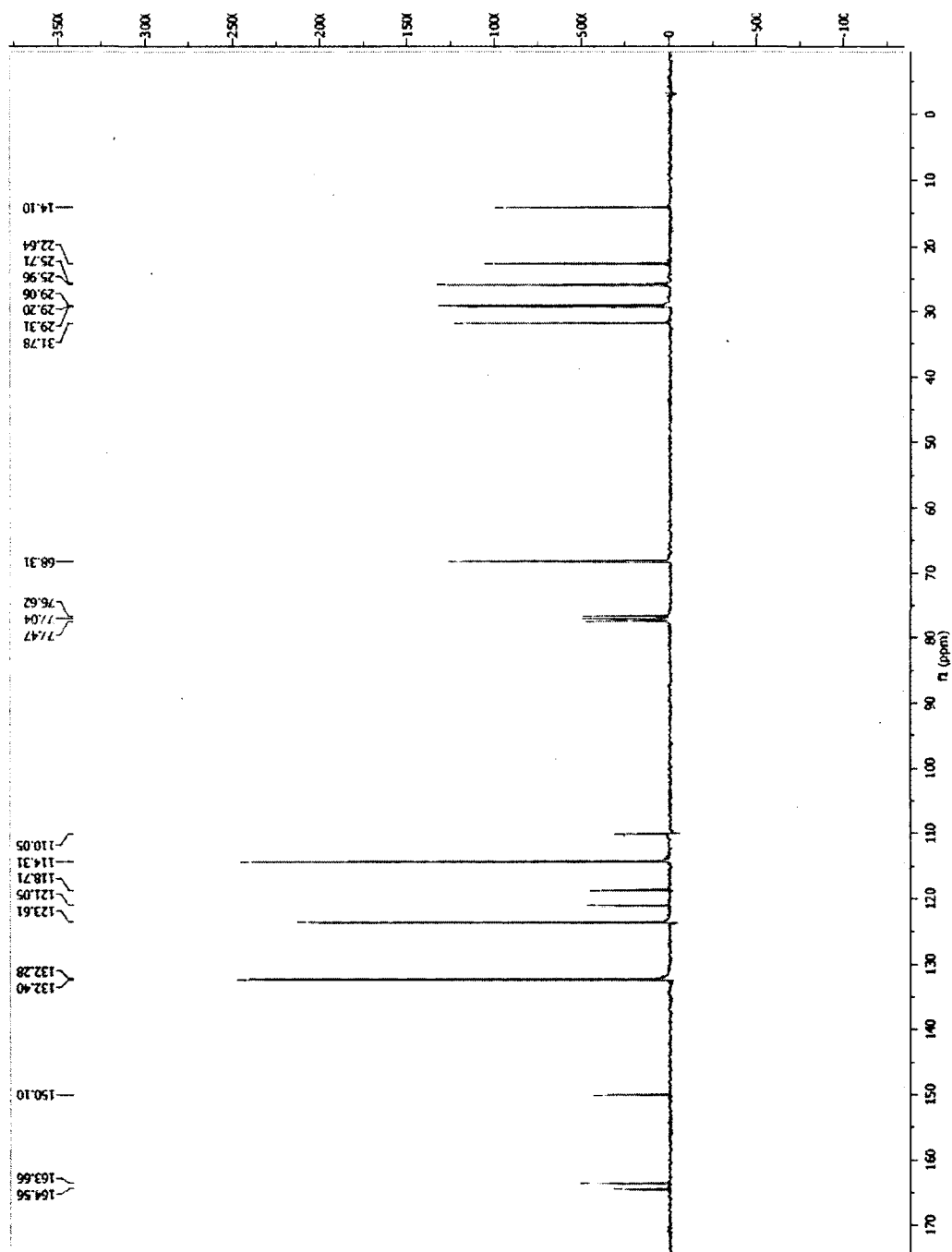
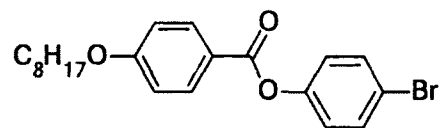
N-(6-Bromo-3-fluoro-4-nitrophenyl)acetamide (25)



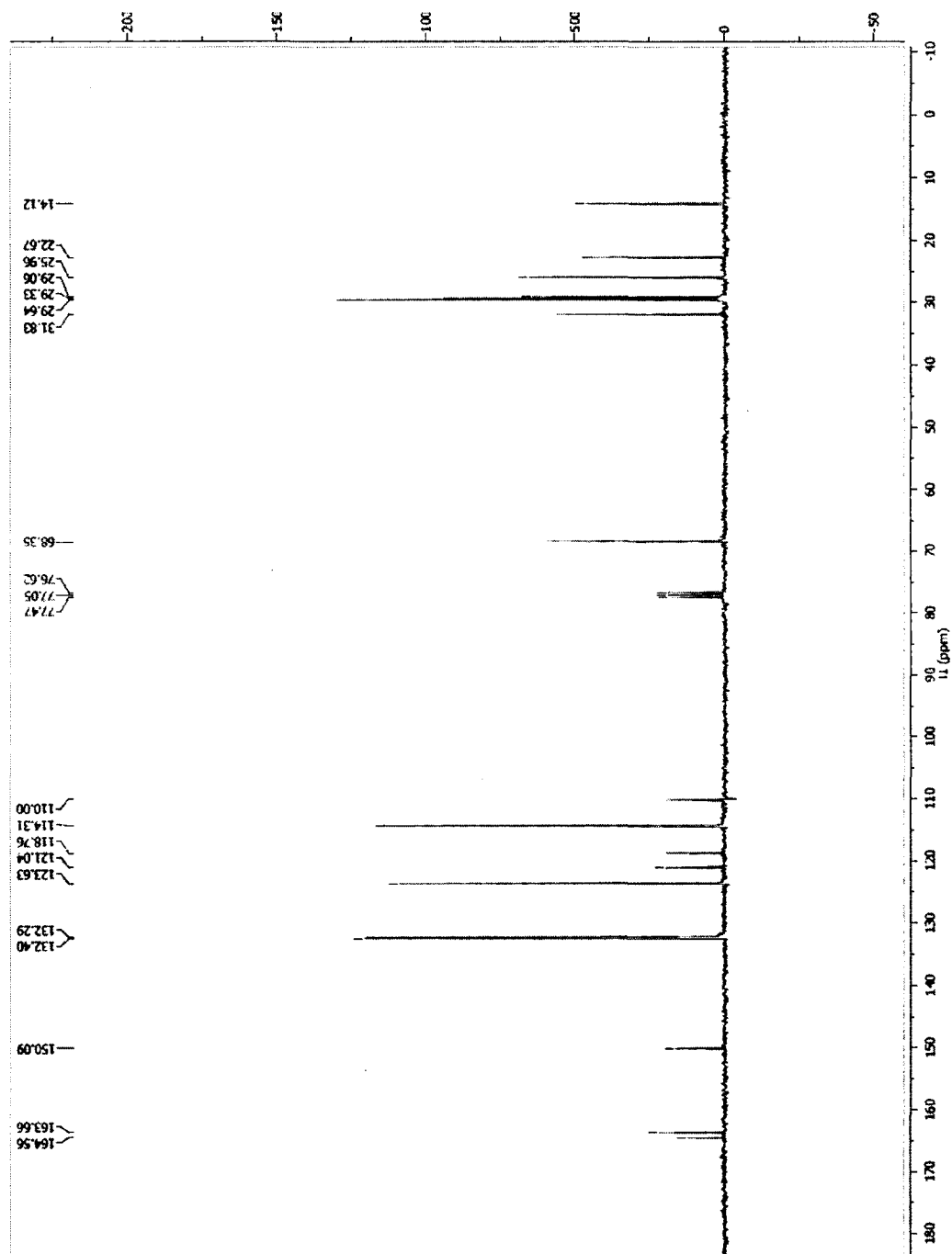
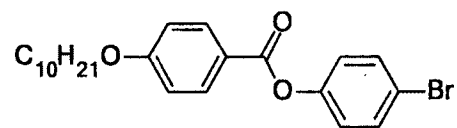
Octyle 3-acetamido-4-bromobenzenesulfinate (30)



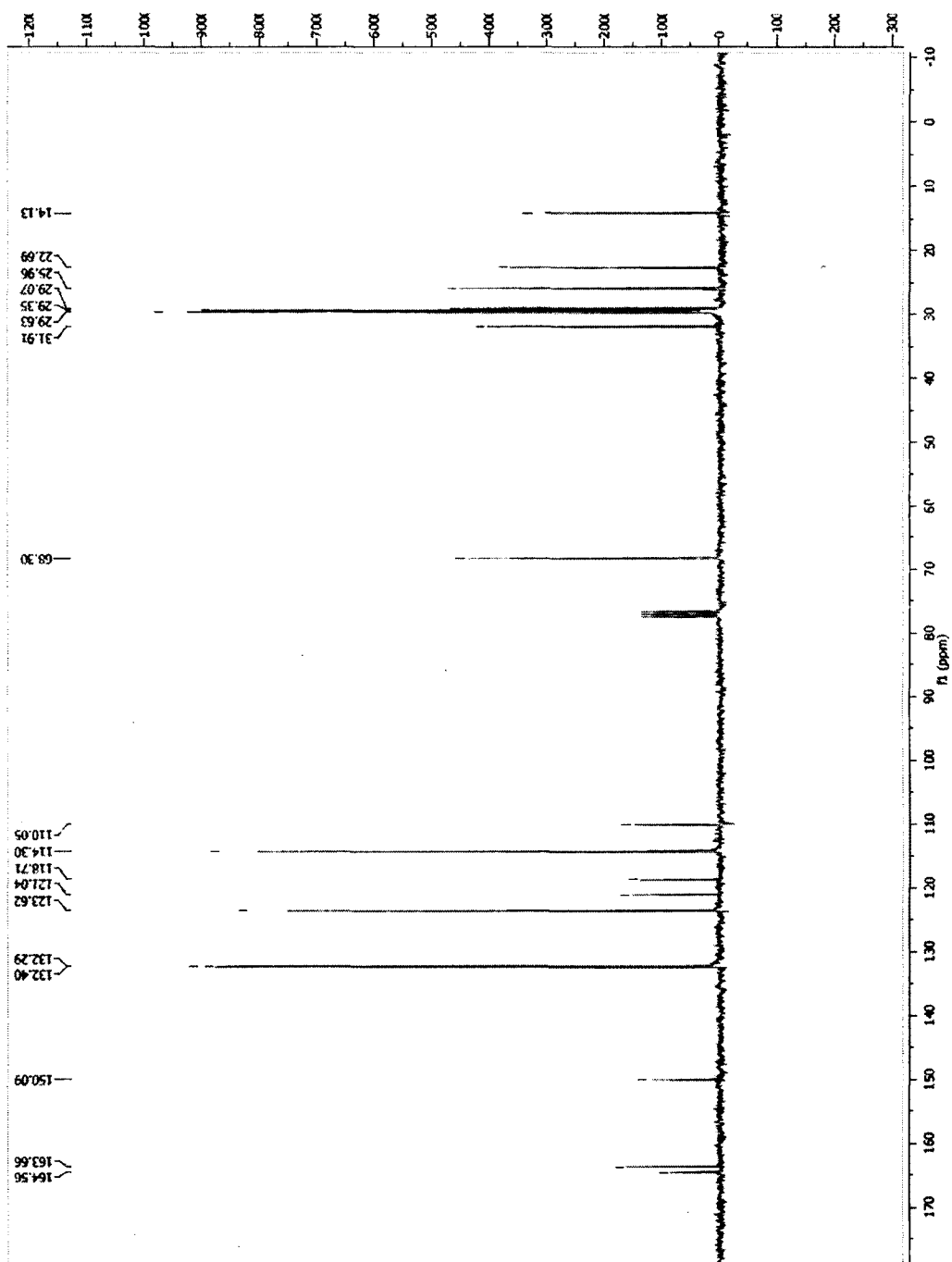
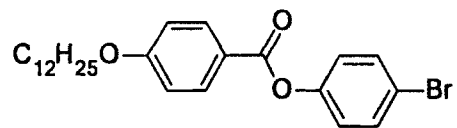
4-Bromophenyl 4-(octyloxy) benzoate (37)



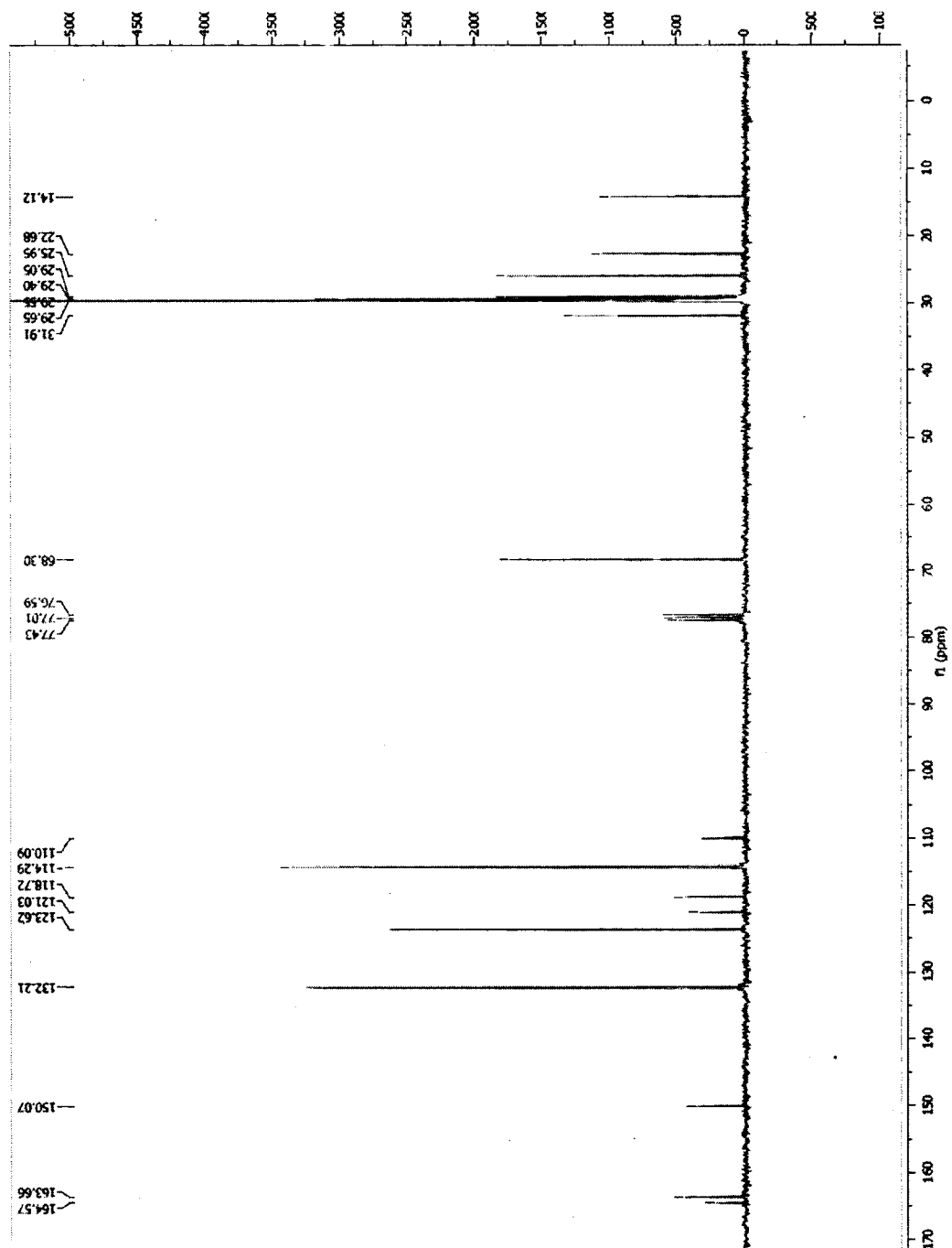
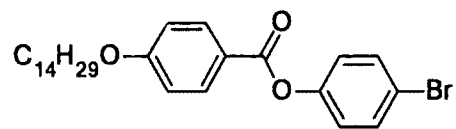
4-Bromophenyl 4-(decyloxy) benzoate (38)



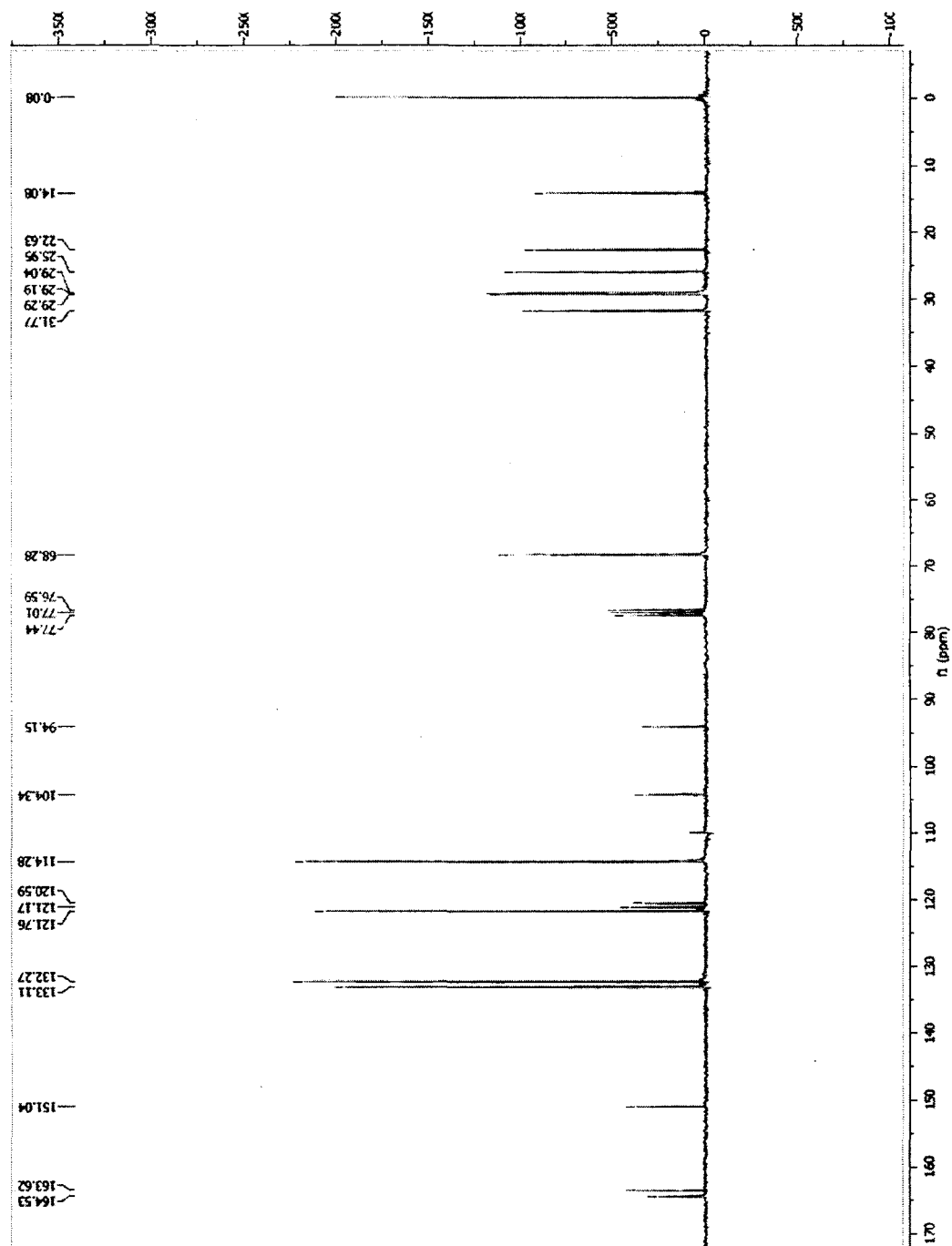
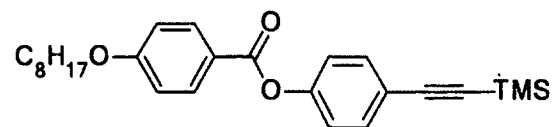
4-Bromophenyl 4-(dodecyloxy) benzoate (39)



4-Bromophenyl 4-(tetradecyloxy)benzoate (40)

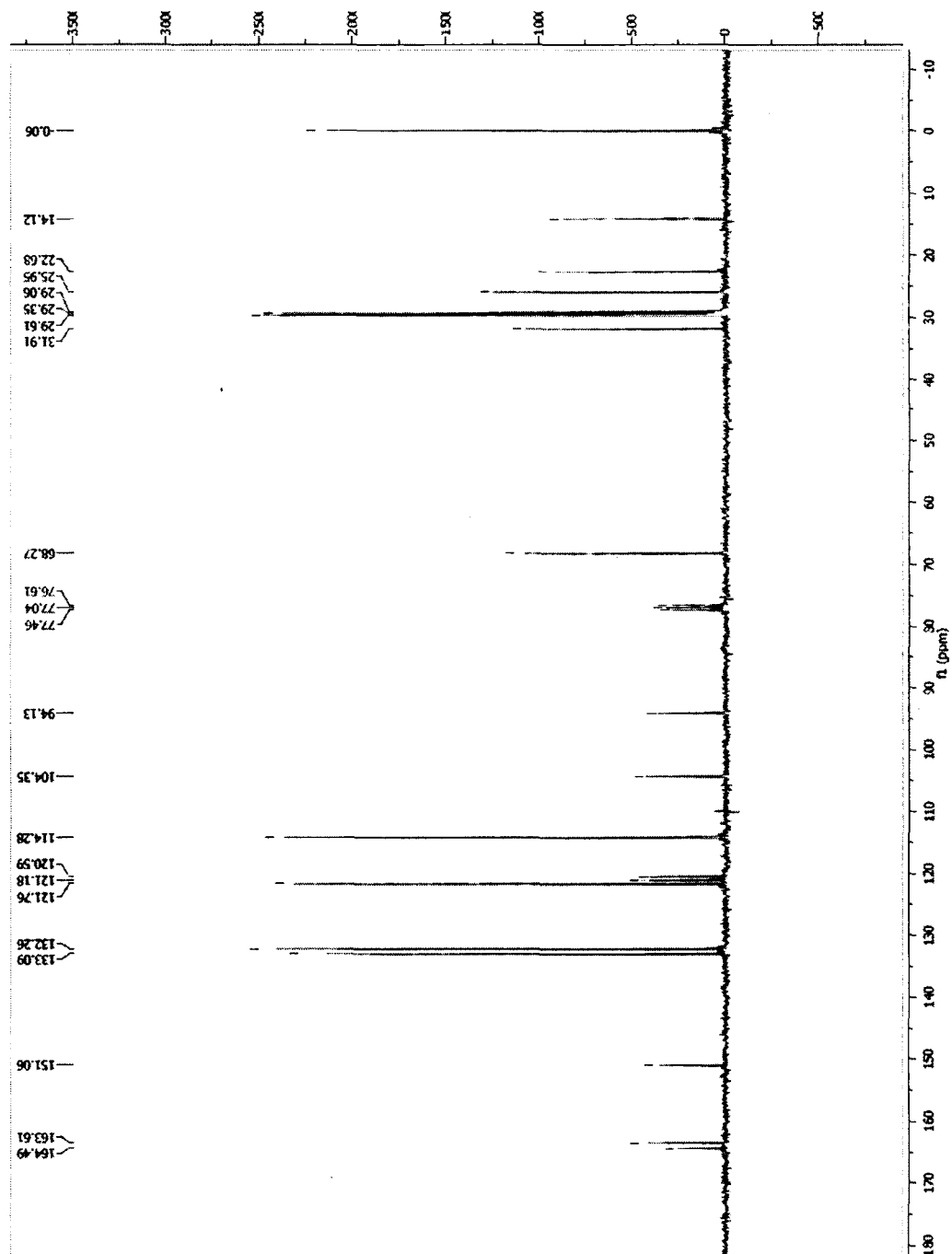
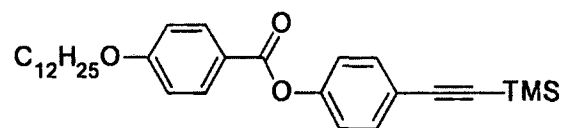


4-((Triméthylsilyl)ethynyl)phenyl 4-(octyloxy) benzoate (41)

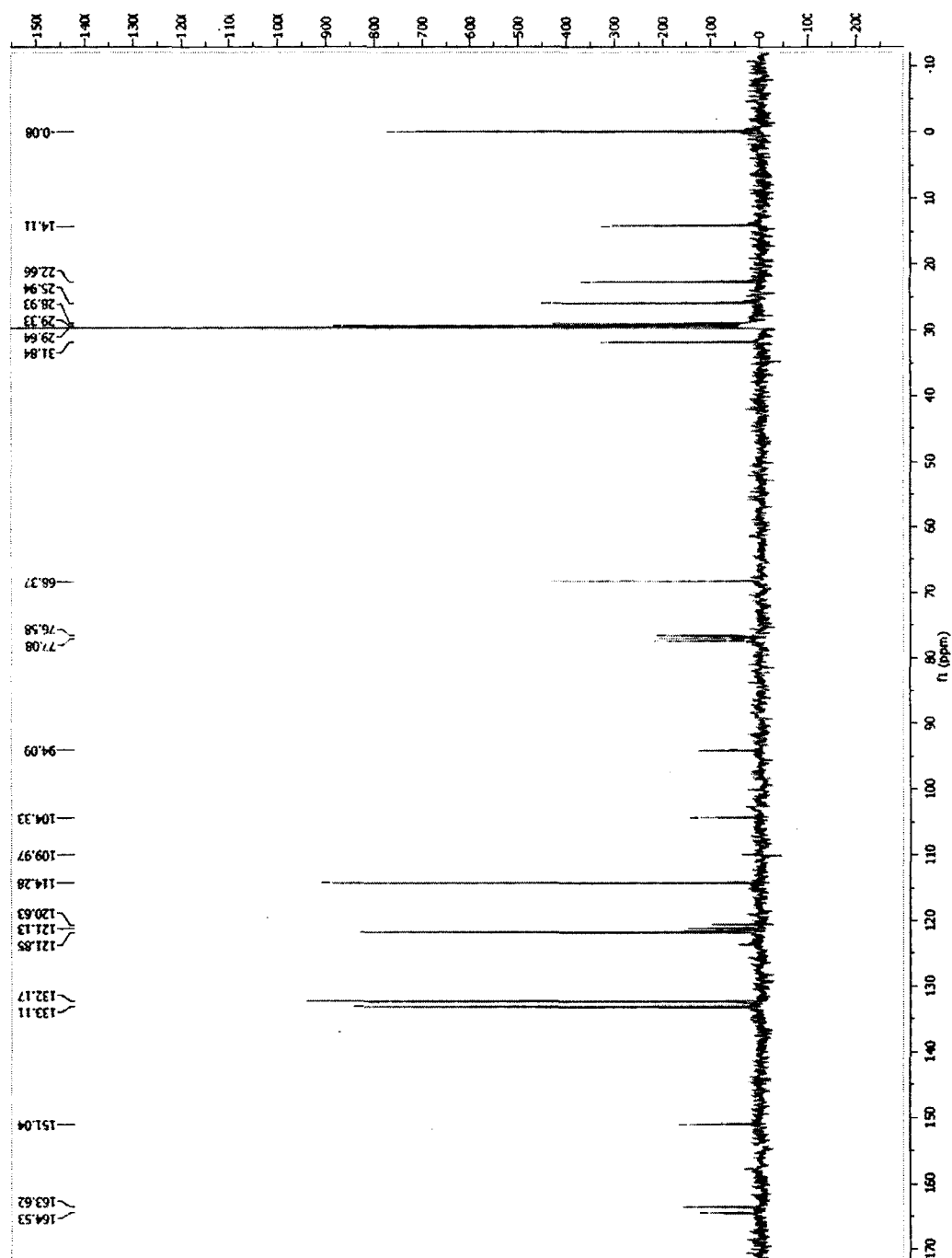
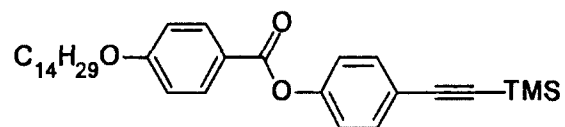


CCCCCCCCCOc1ccc(cc1)C(=O)Oc2ccc(cc2)C#CSi(C)(C)C(C)(C)C

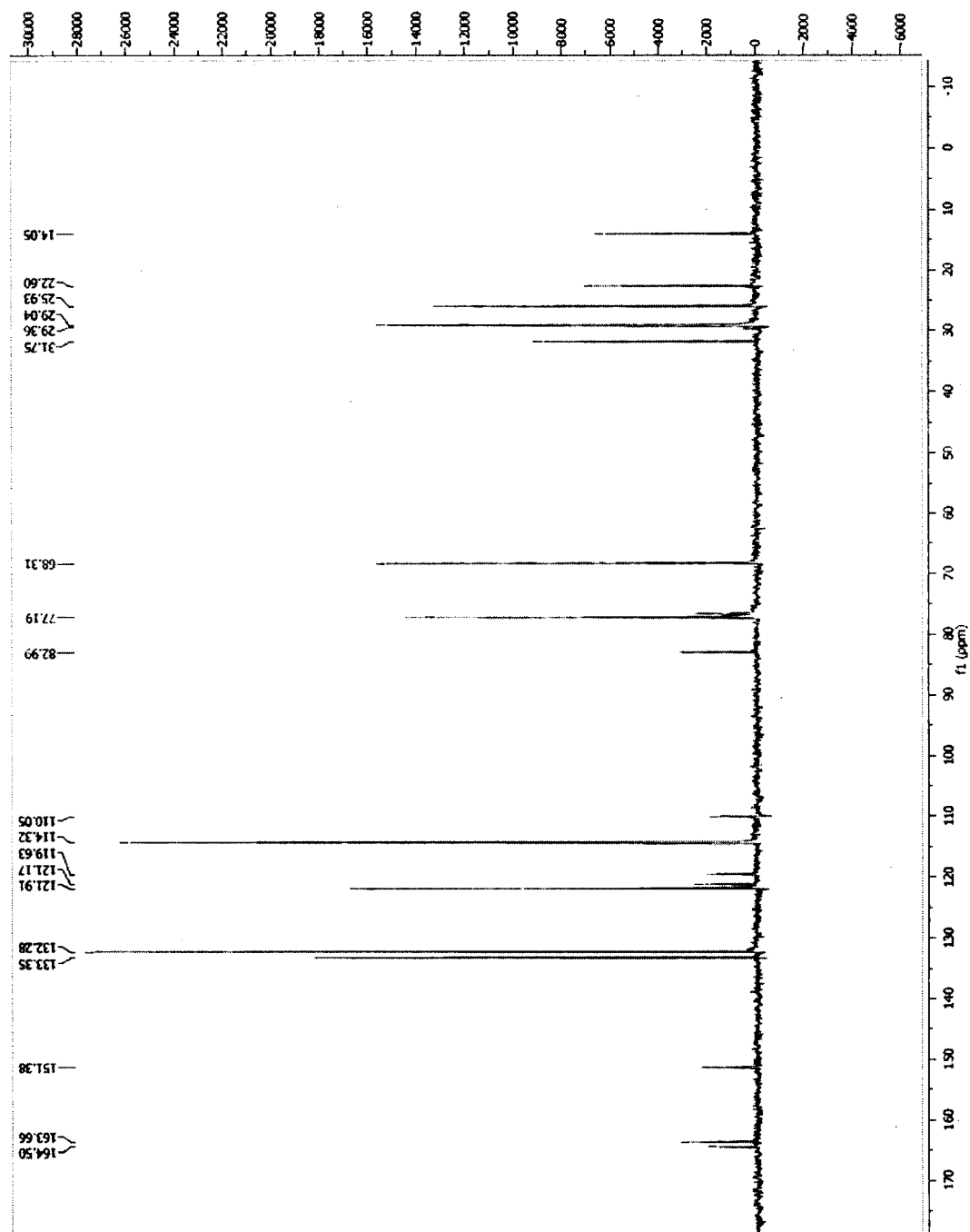
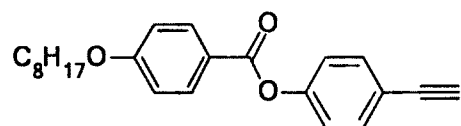
4-((Triméthylsilyl)ethynyl)phenyl 4-(dodecyloxy) benzoate (43)



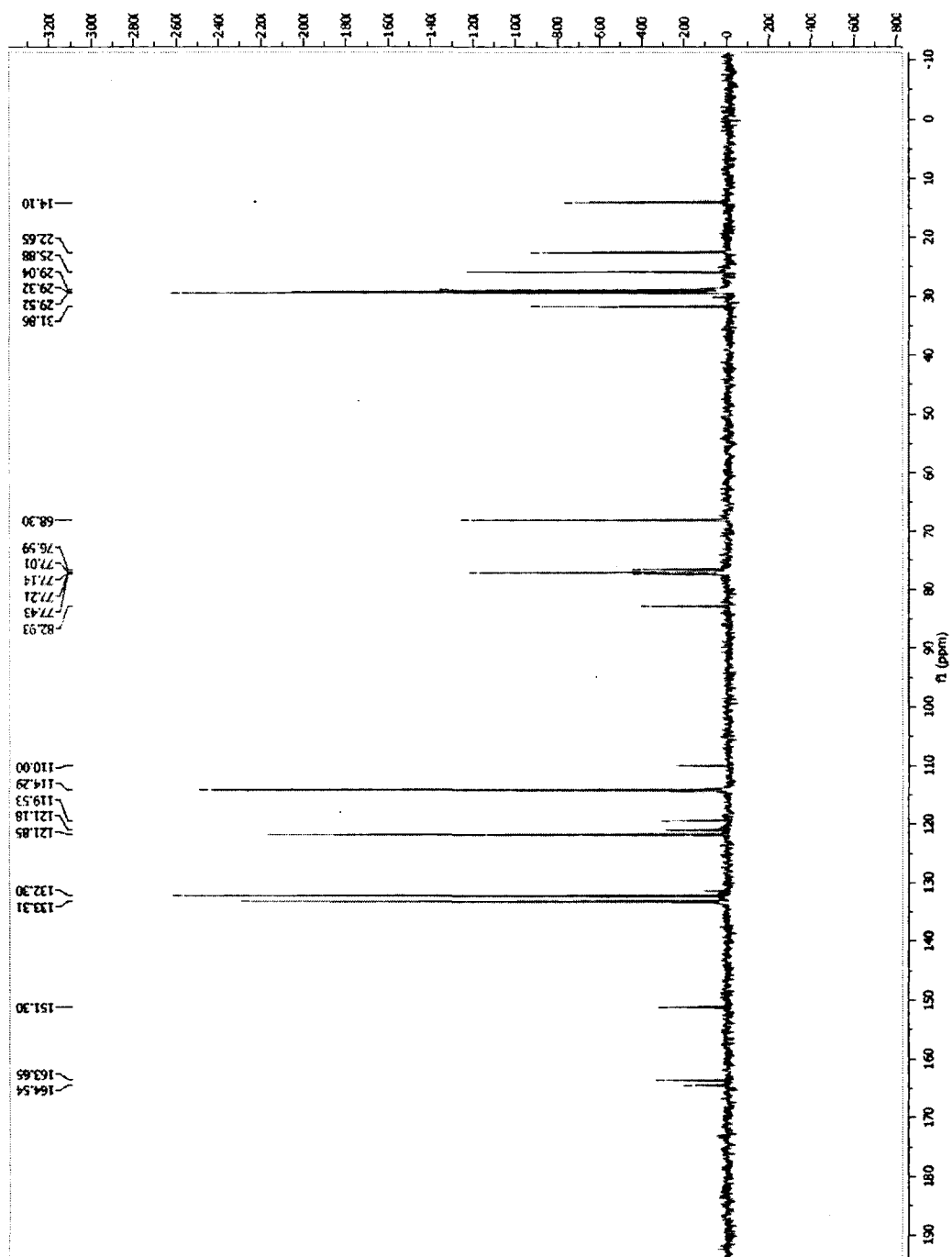
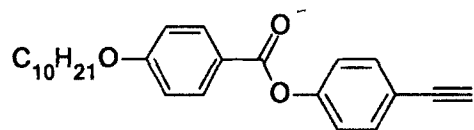
4-((Triméthylsilyl)ethyl)phenyl 4-(tetradecyloxy)benzoate (44)



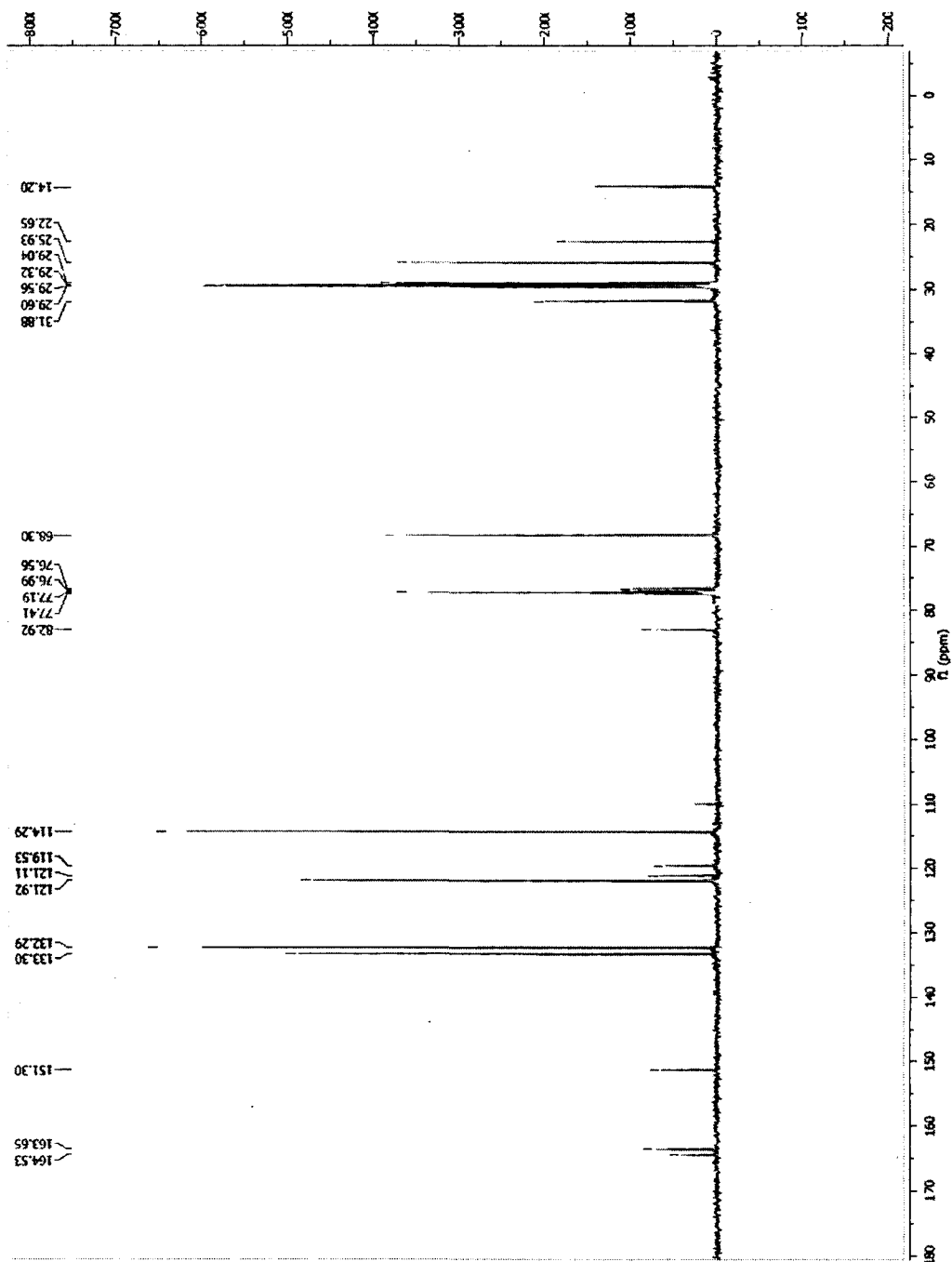
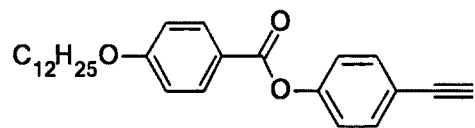
4-Éthynylphenyl 4-(octyloxy)benzoate (45)



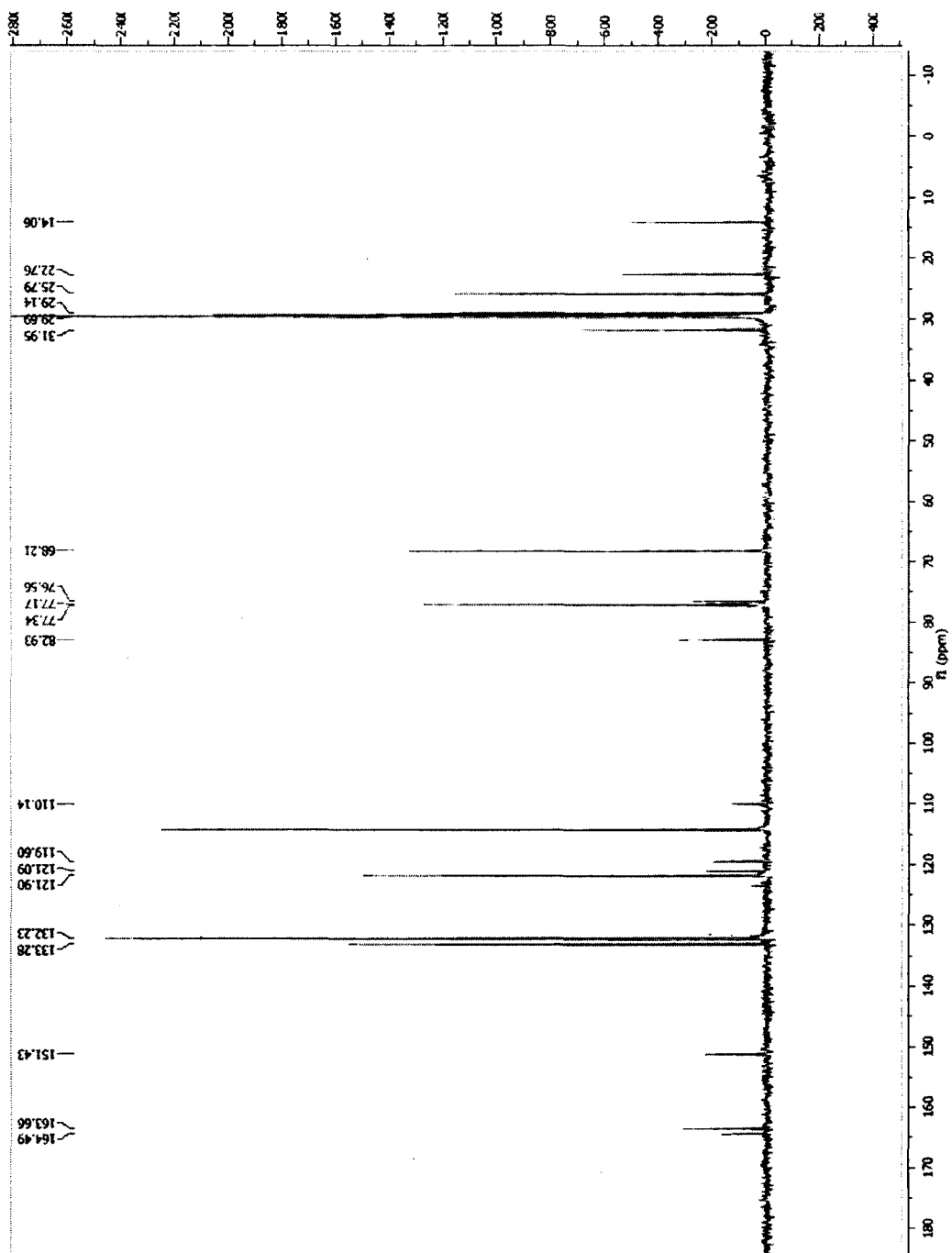
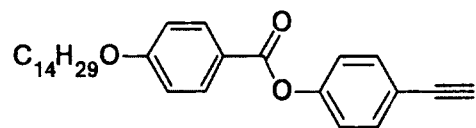
4-Éthynylphenyl 4-(decyloxy)benzoate (46)



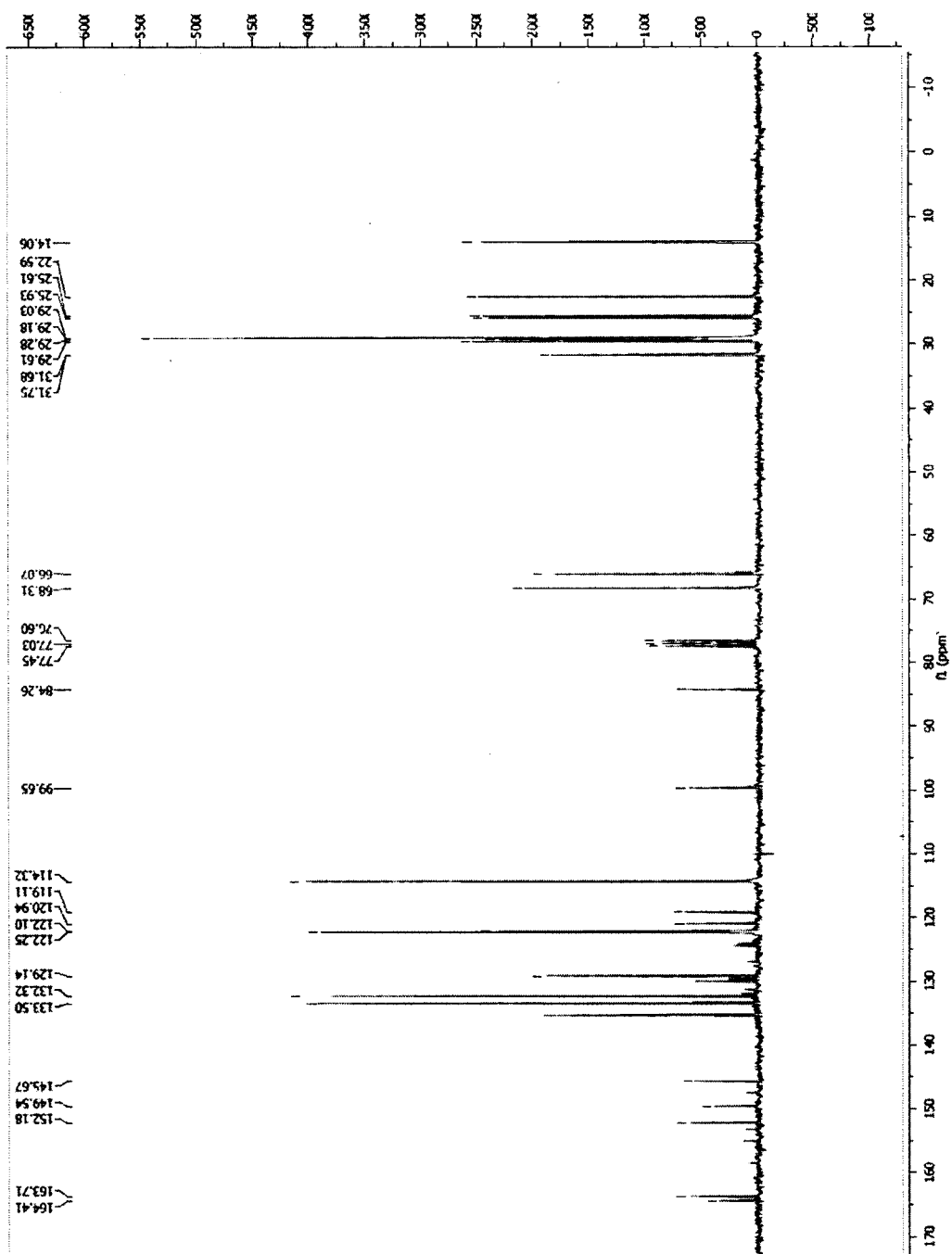
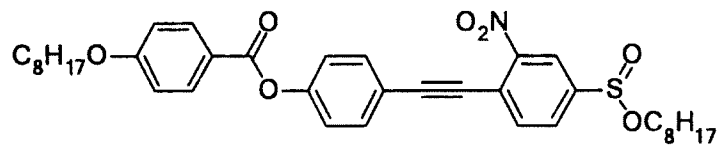
4-Éthylphenyl 4-(dodecyloxy) benzoate (47)



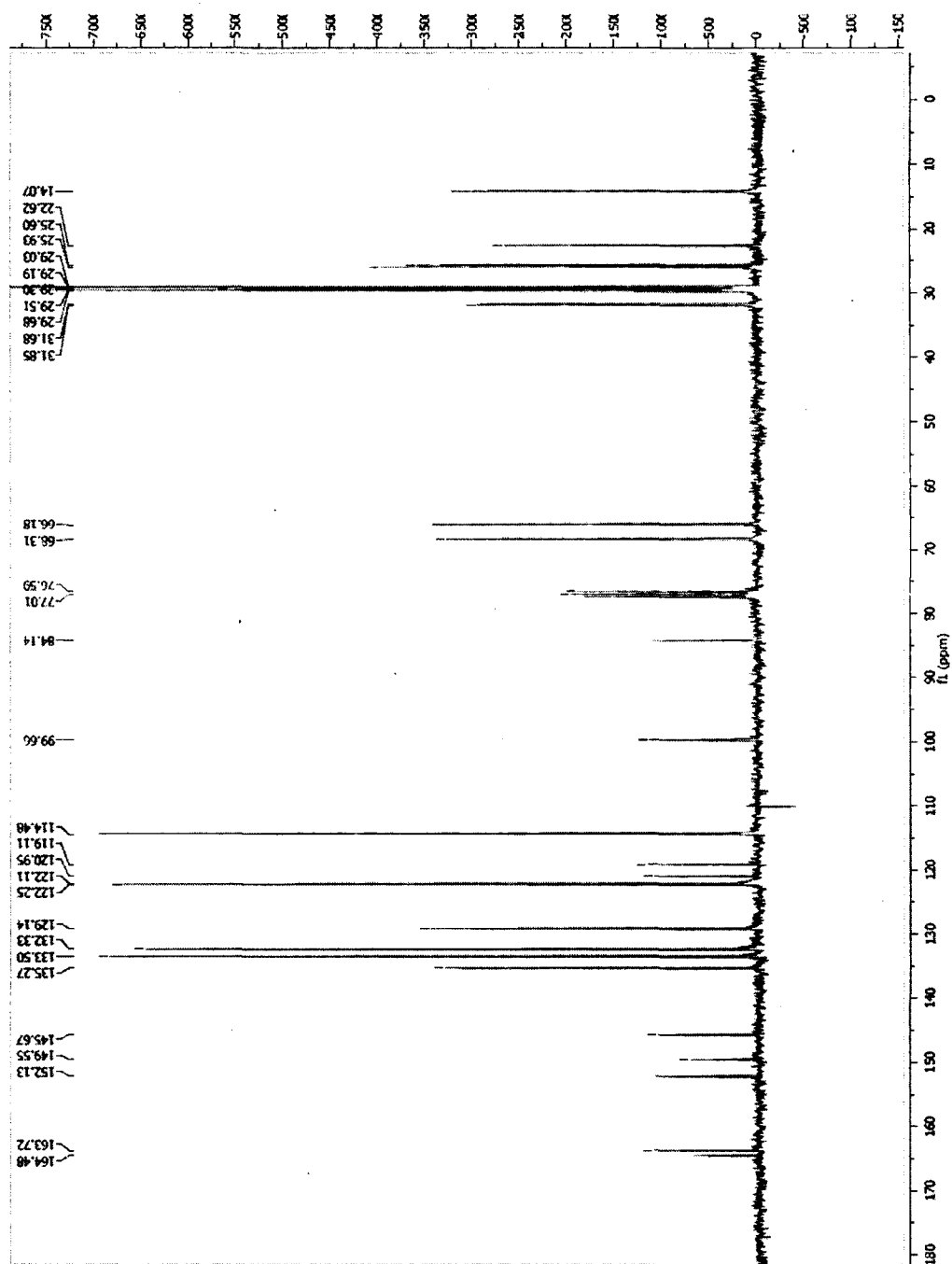
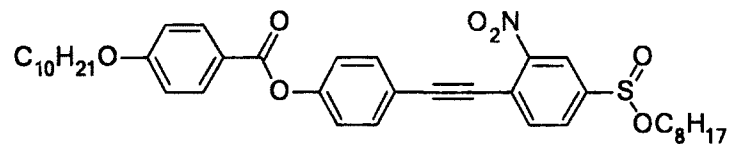
4-Éthylphenyl 4-(tetradecyloxy)benzoate (48)



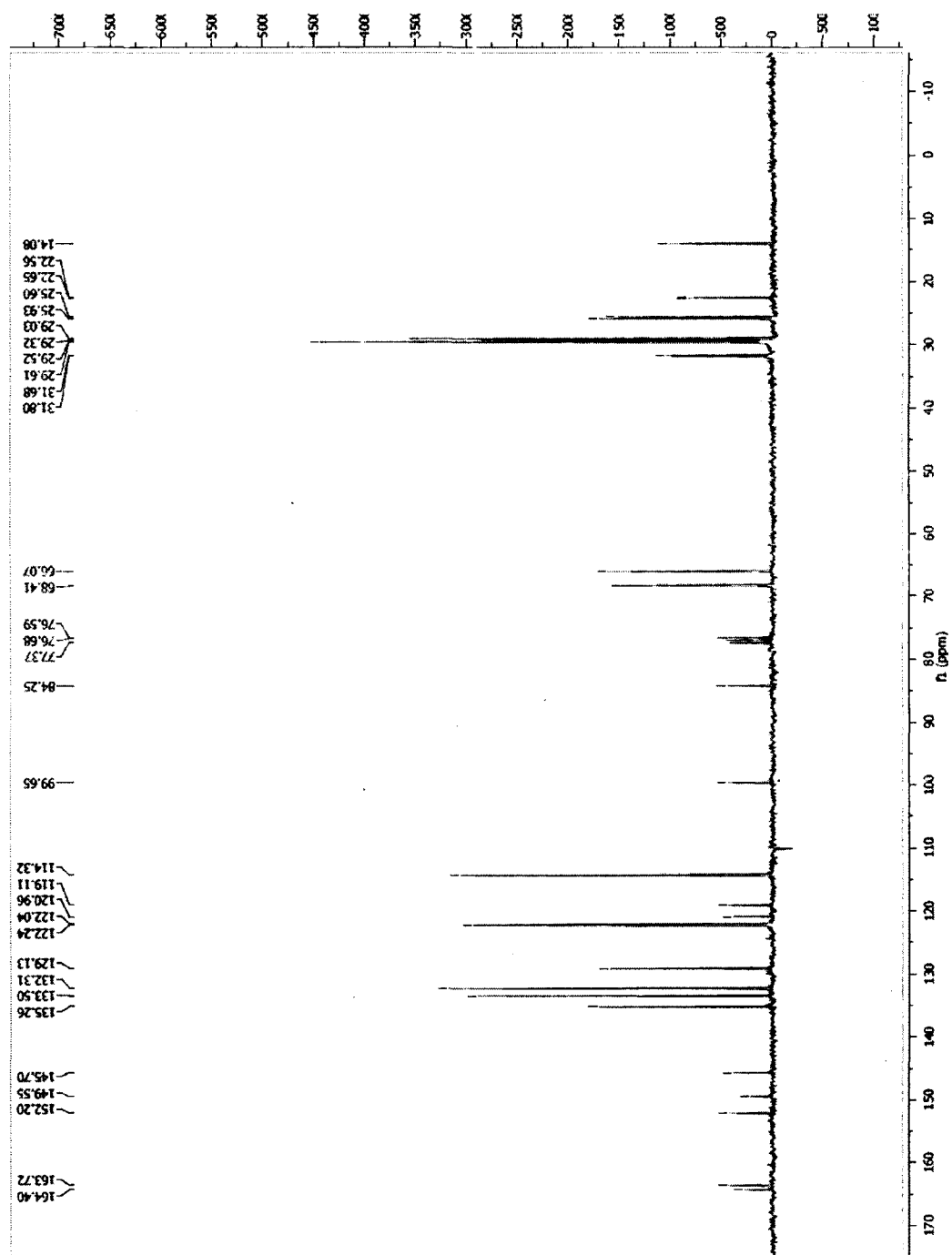
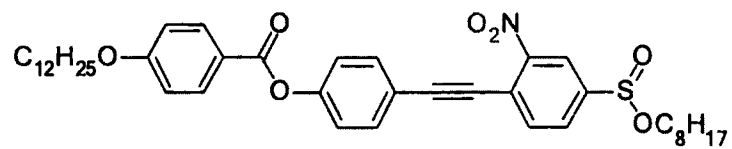
4-((2-nitro-4-(octyloxysulfinyl)phenyl)ethynyl)phenyl-4-(octyloxy)benzoate (49)



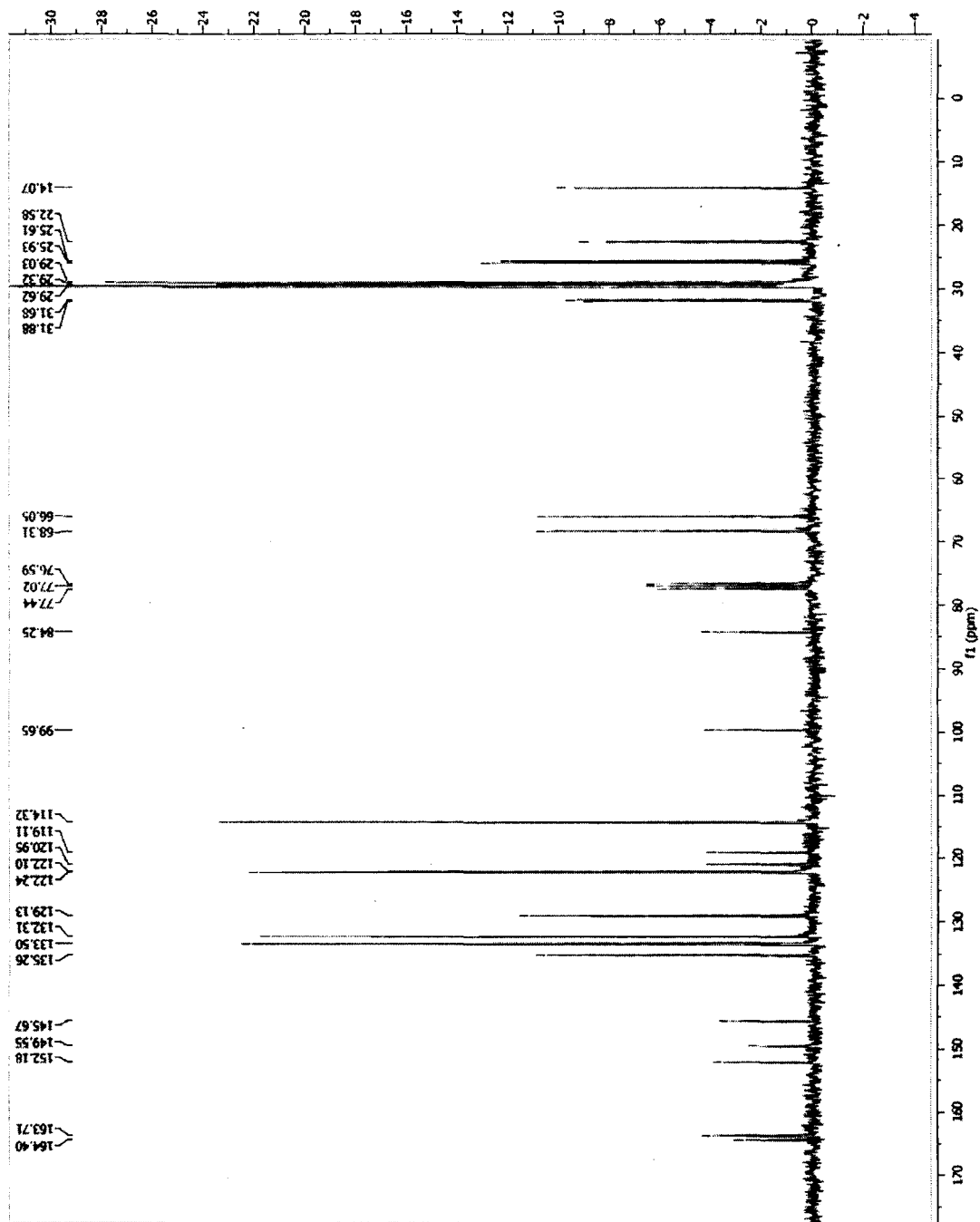
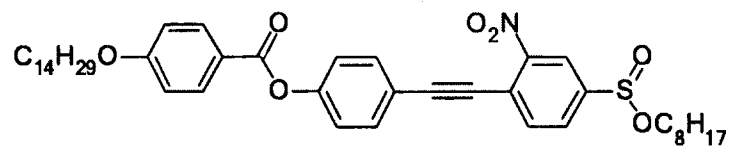
4-((2-nitro-4-(octyloxysulfinyl)phenyl)ethynyl)phenyl-4-(decyloxy)benzoate (50)



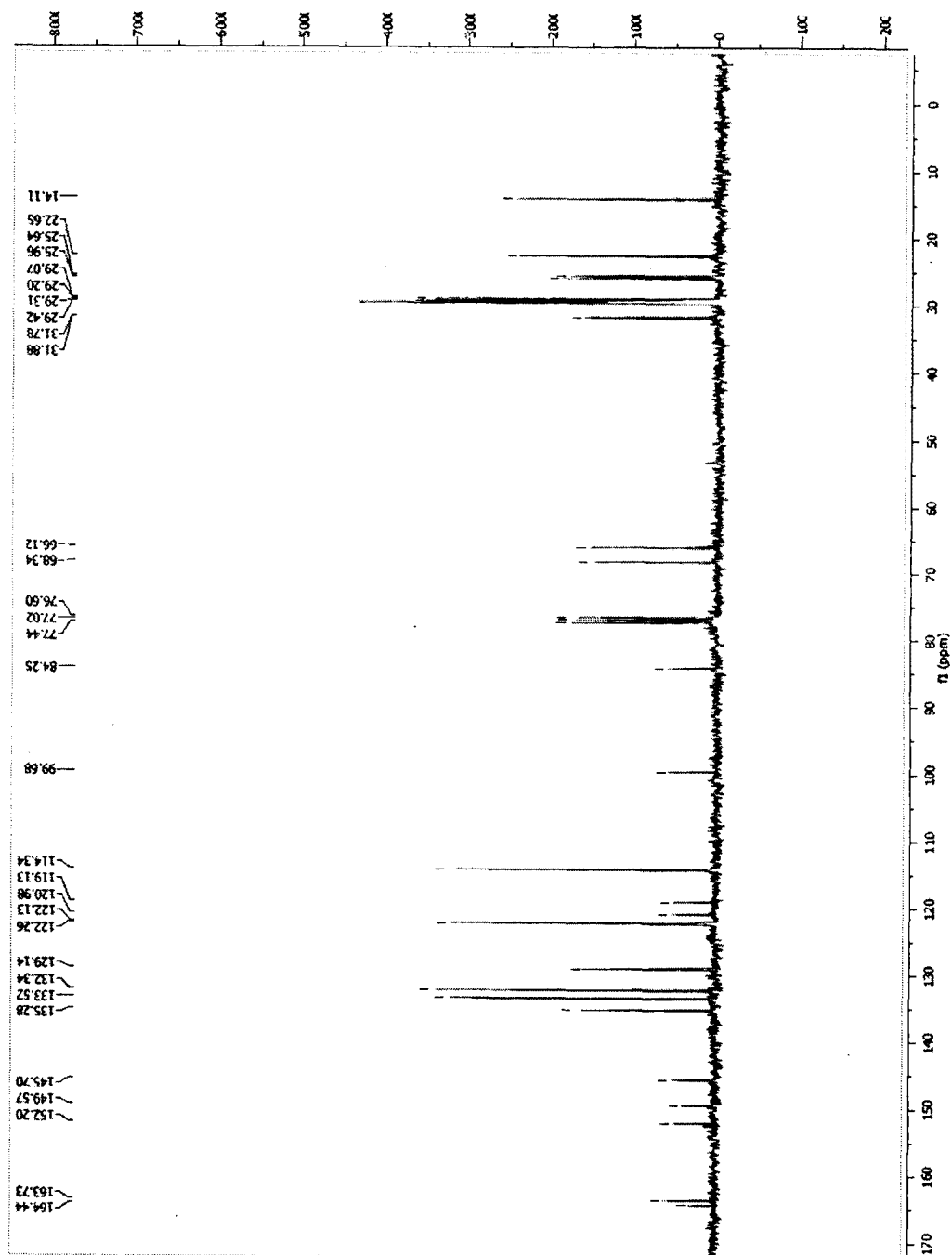
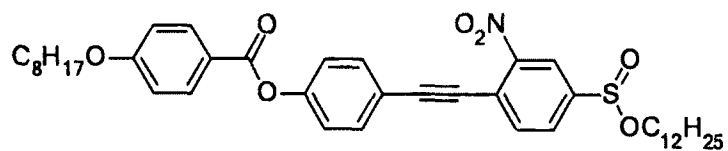
4-((2-nitro-4-(octyloxysulfinyl)phenyl)ethynyl)phenyl-4-(dodecyloxy)benzoate (51)



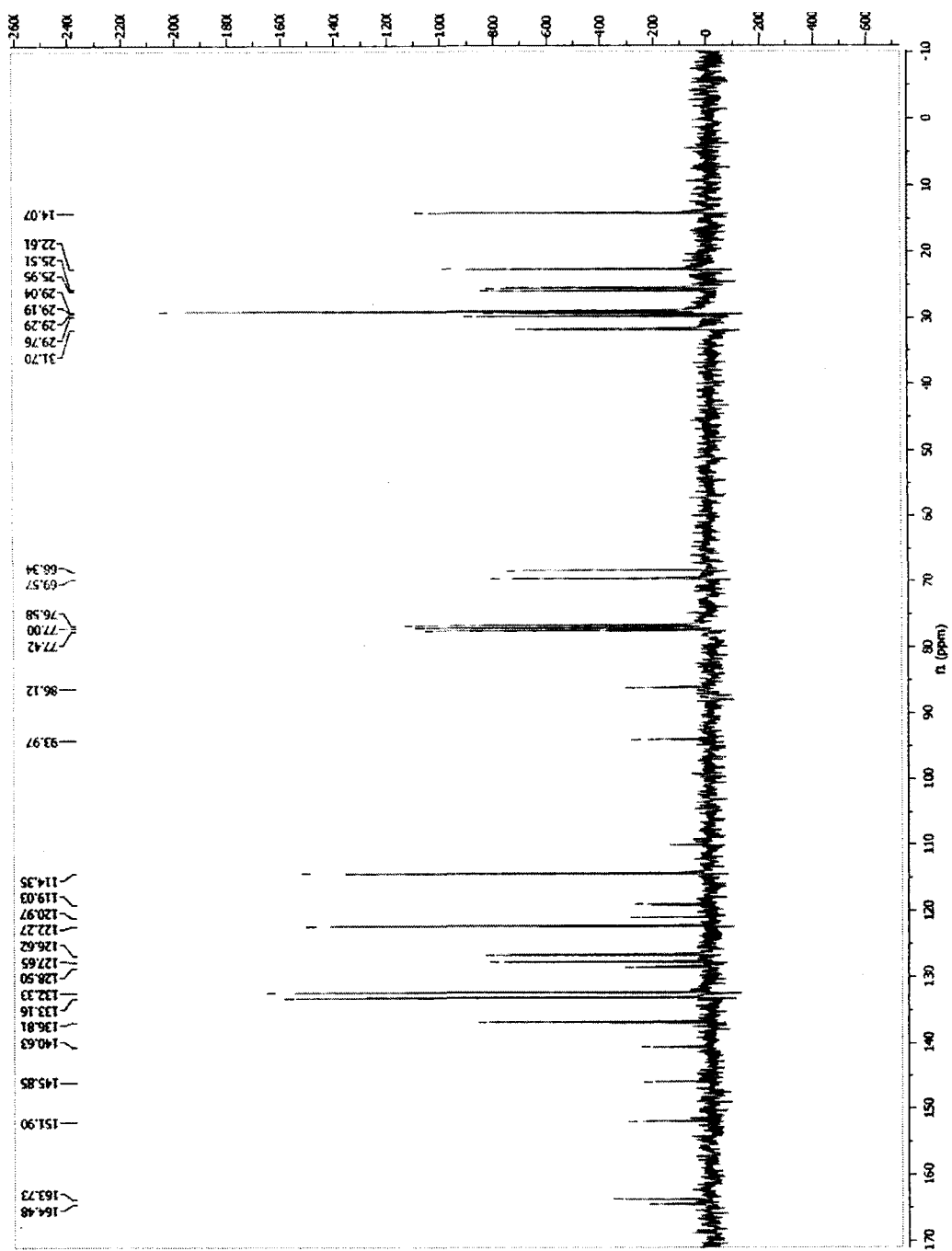
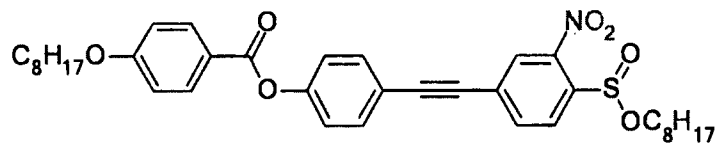
4-((2-nitro-4-(octyloxysulfinyl)phenyl)ethynyl)phenyl-4-(tetradecyloxy)benzoate (52)



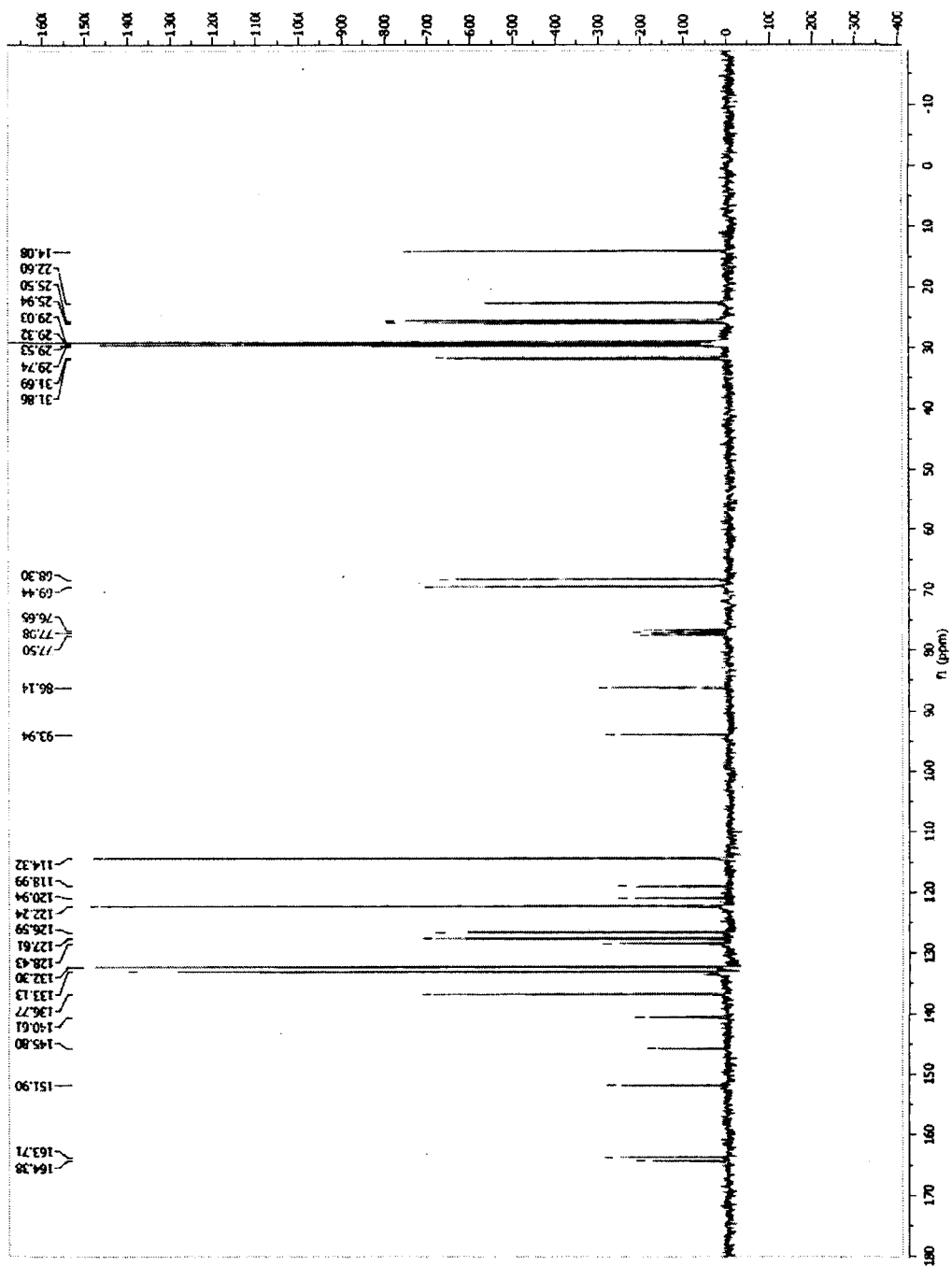
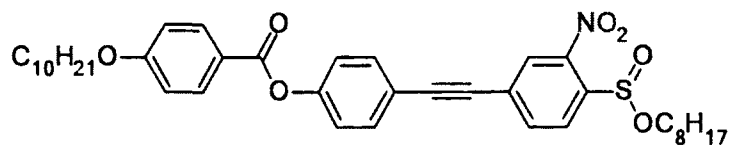
4-((2-nitro-4-(dodecyloxysulfinyl)phenyl)ethynyl)phenyl-4-(octyloxy)benzoate (53)



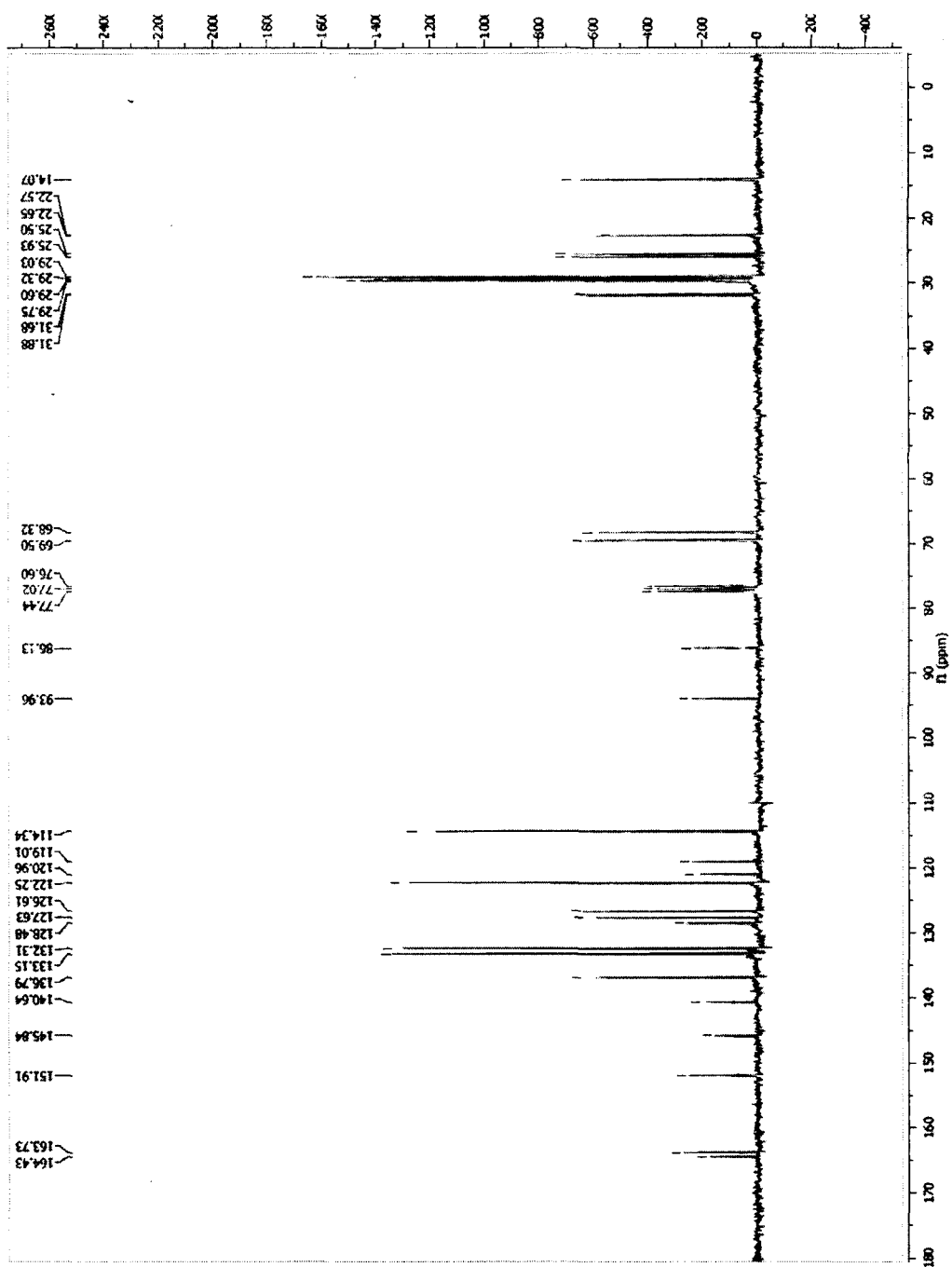
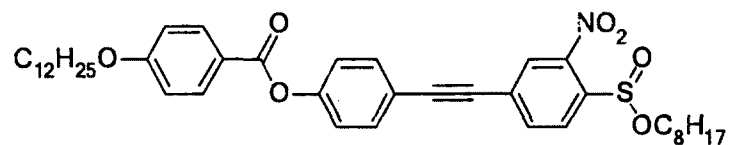
4-((3-nitro-4-(octyloxysulfinyl)phenyl)ethynyl)phenyl-4-(octyloxy)benzoate (54)



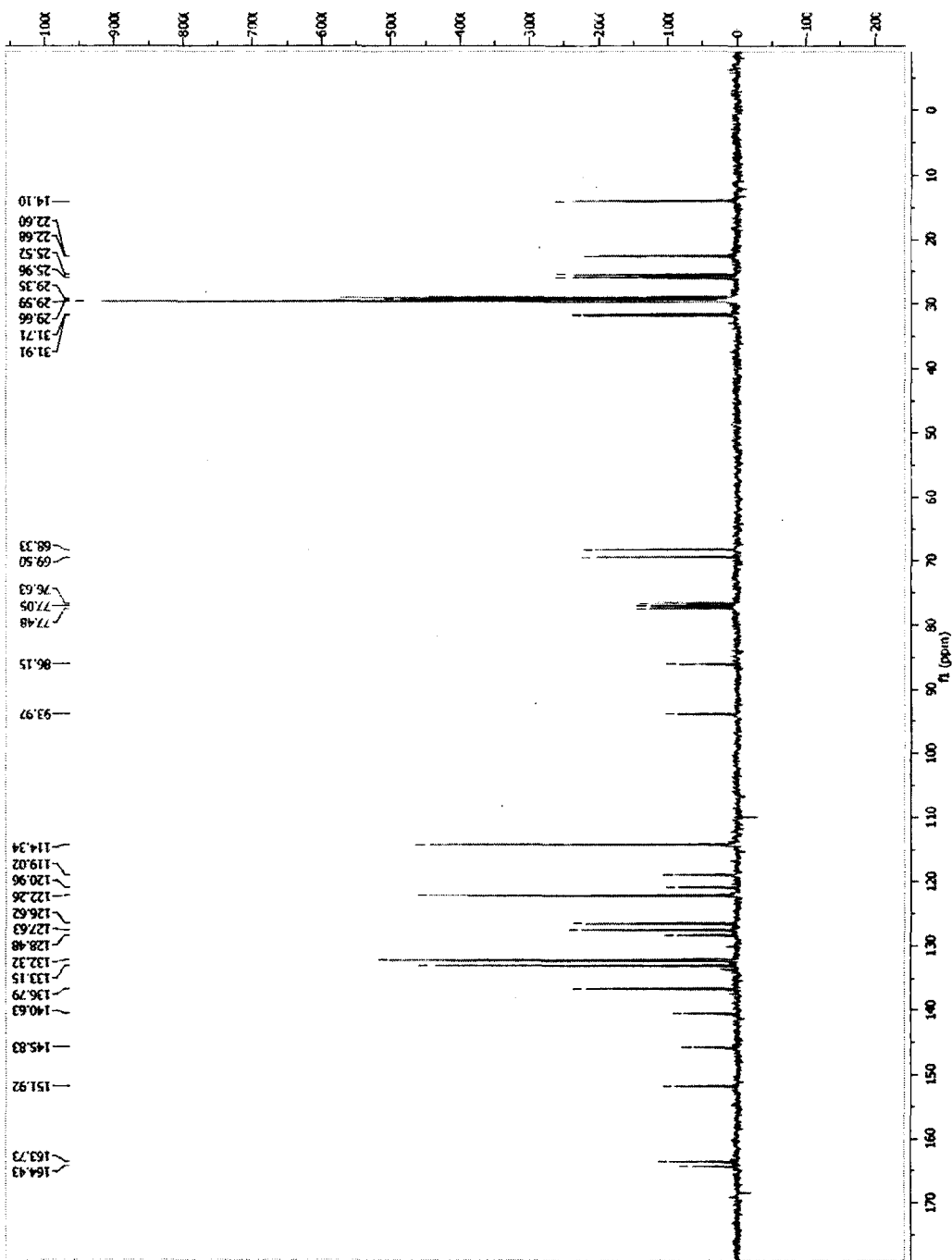
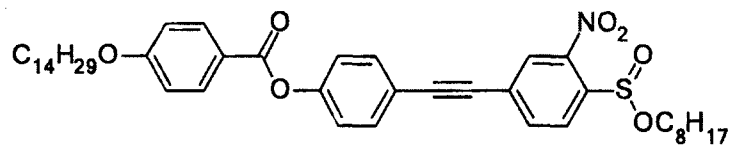
4-((3-nitro-4-(octyloxysulfinyl)phenyl)ethynyl)phenyl-4-(decyloxy)benzoate (55)



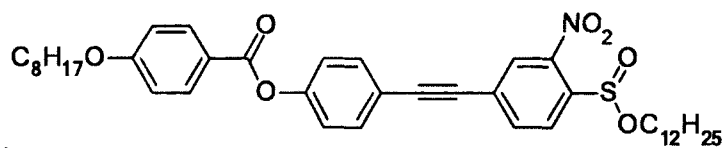
4-((3-nitro-4-(octyloxysulfinyl)phenyl)ethynyl)phenyl-4-(dodecyloxy)benzoate (56)

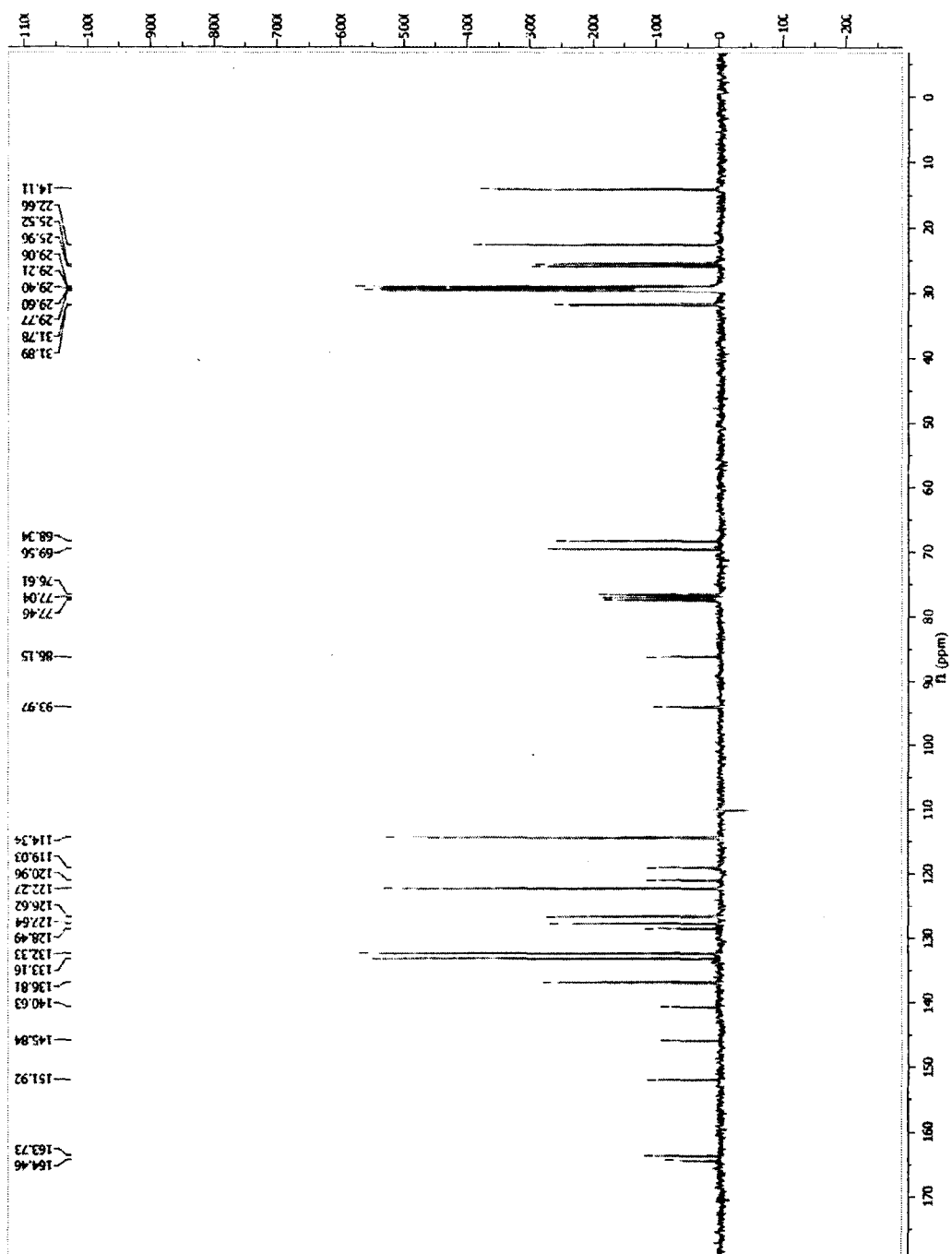


4-((3-nitro-4-(octyloxysulfinyl)phenyl)ethynyl)phenyl-4-(tetradecyloxy)benzoate (57)

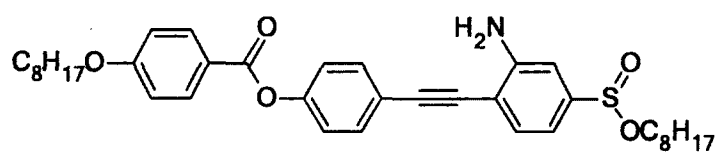


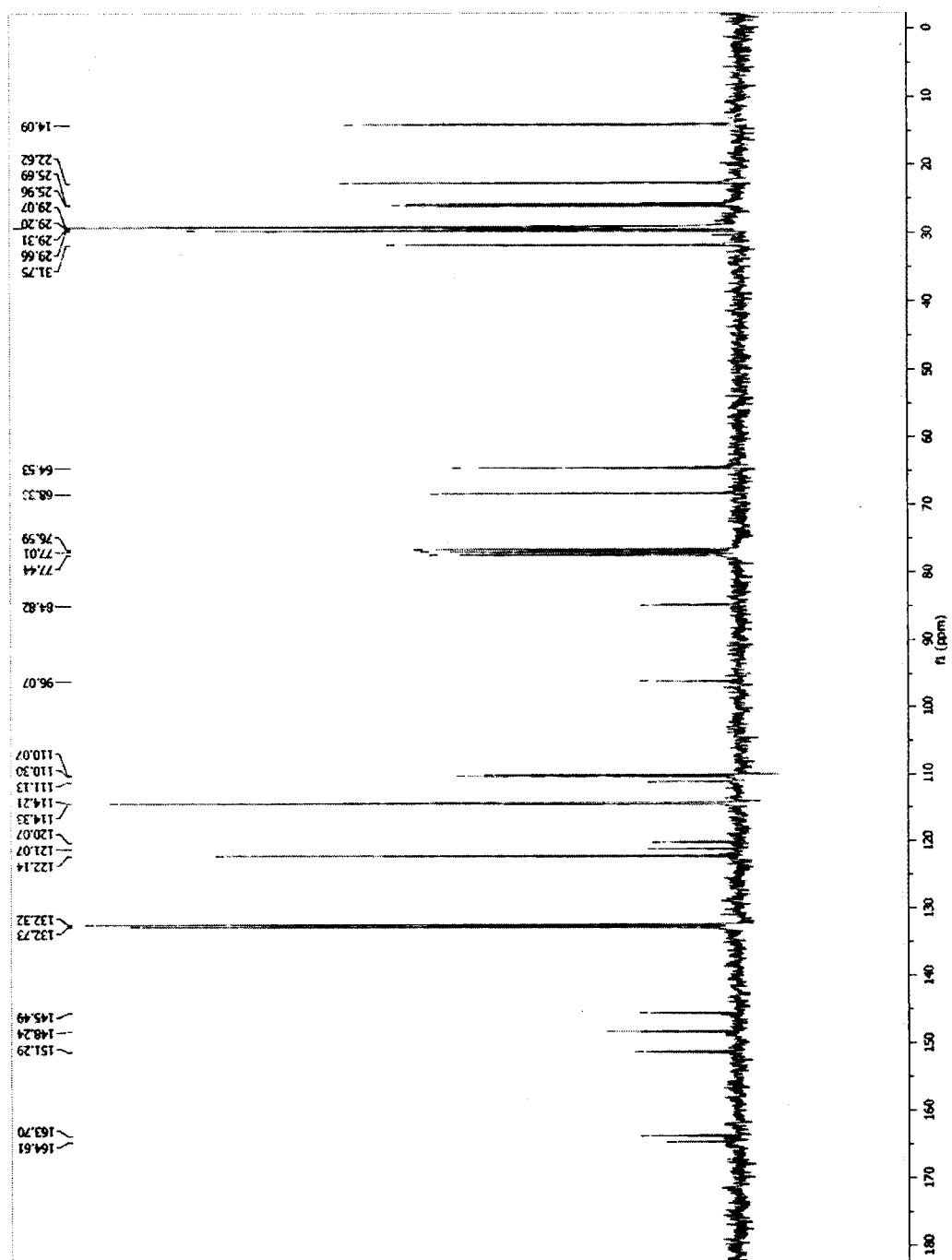
4-((3-nitro-



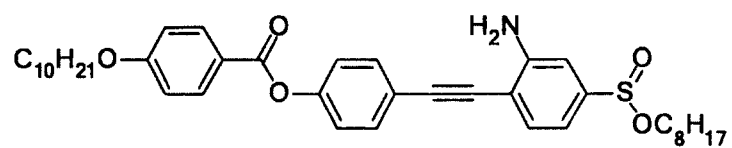


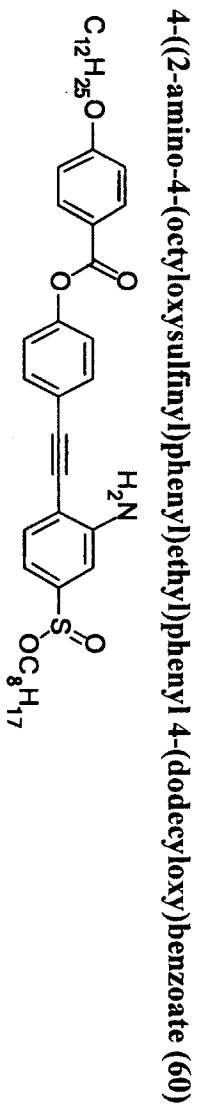
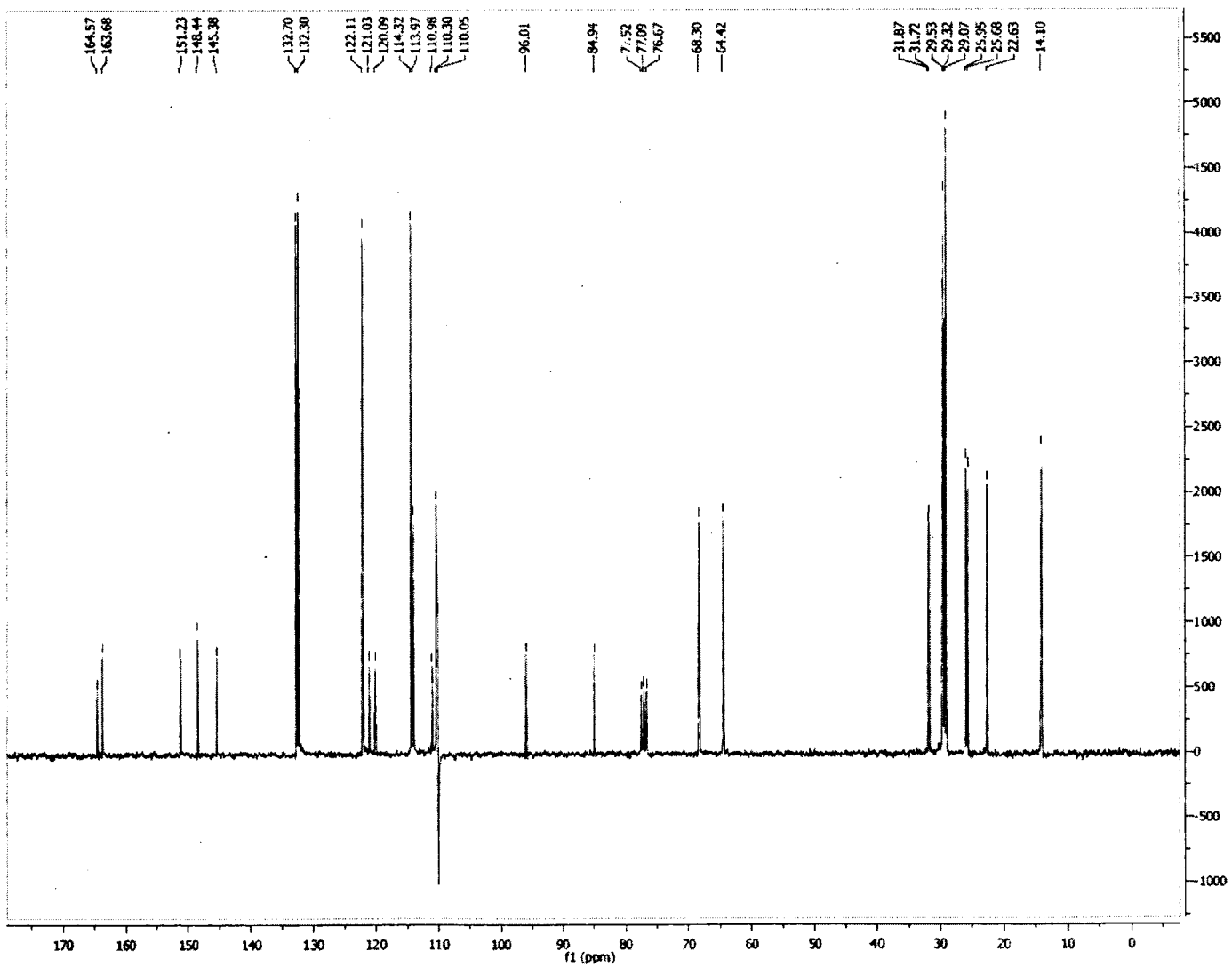
4-((2-amino-4-(octyloxysulfinyl)phenyl)ethyl)phenyl 4-(octyloxy)benzoate (62)

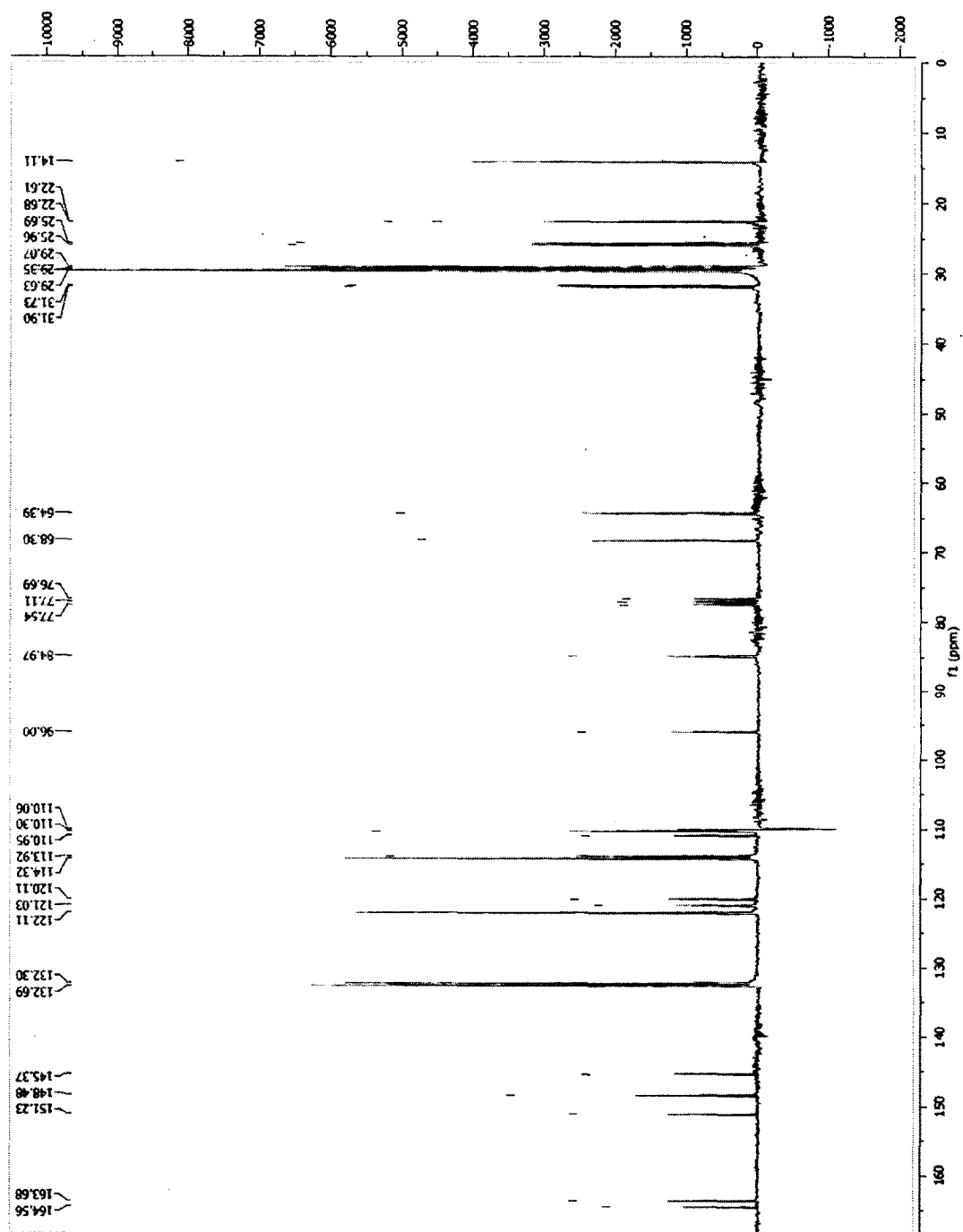




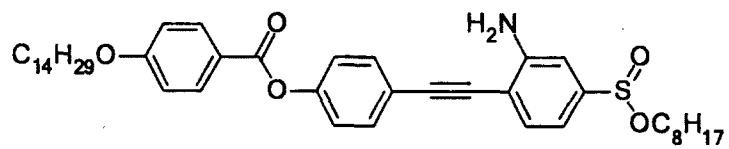
4-((2-amino-4-(octyloxysulfinyl)phenyl)ethyl)phenyl 4-(decyloxy)benzoate (63)

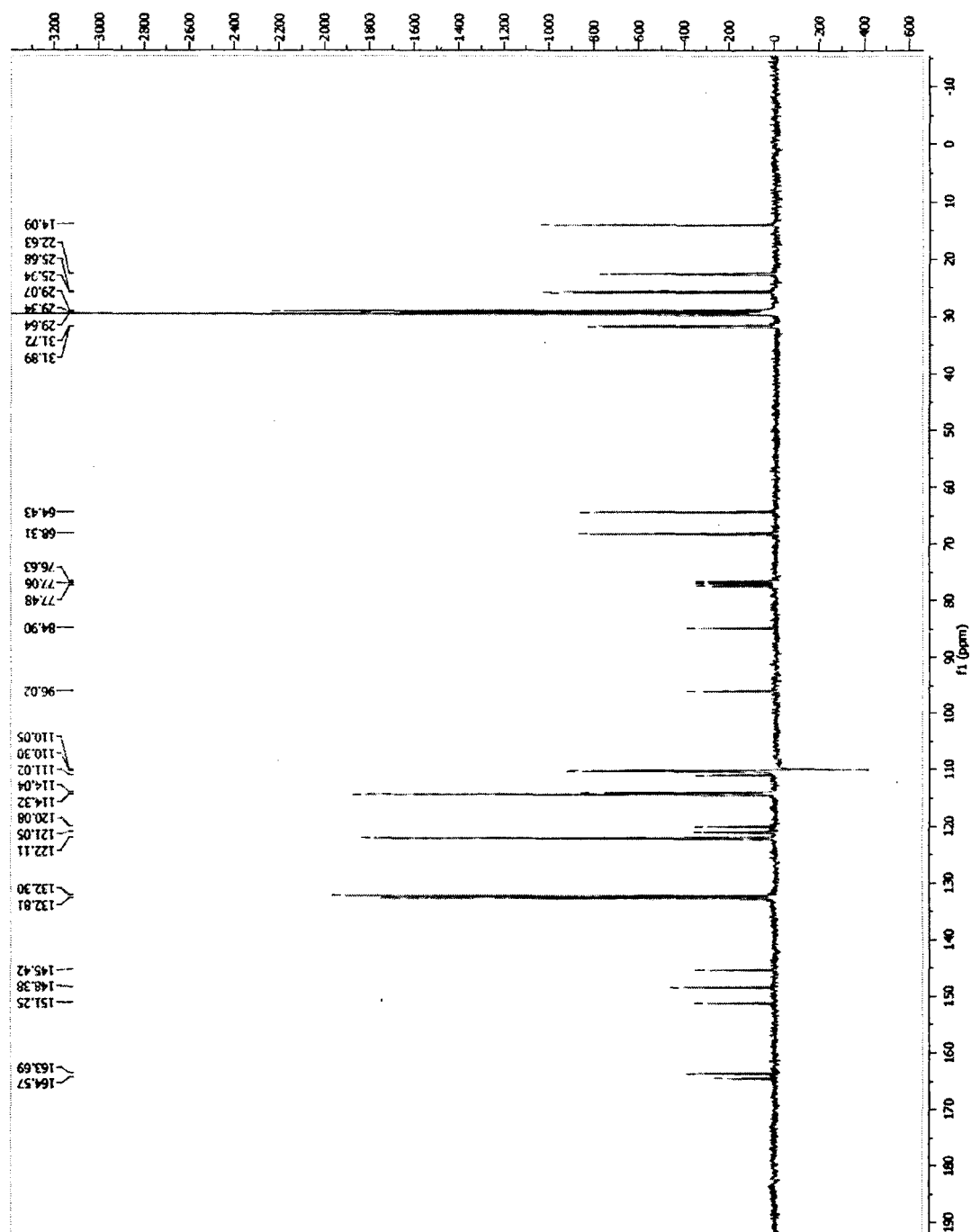




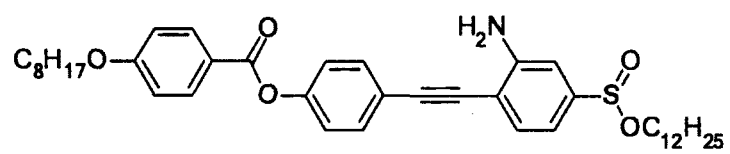


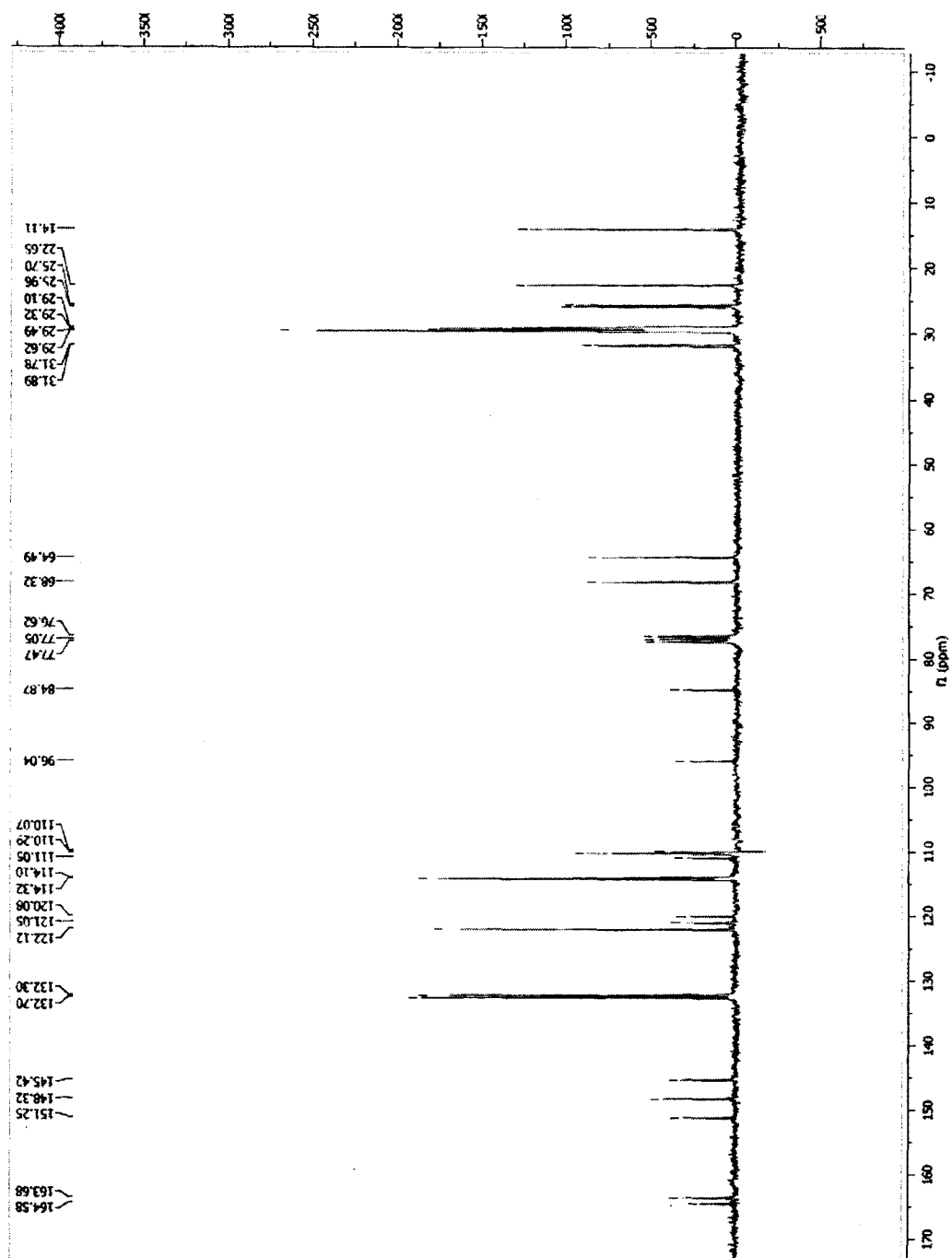
4-((2-amino-4-(octyloxysulfinyl)phenyl)ethyl)phenyl 4-(tetradecyloxy)benzoate (64)



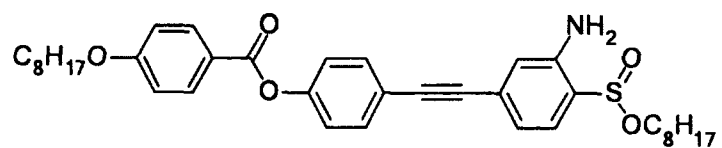


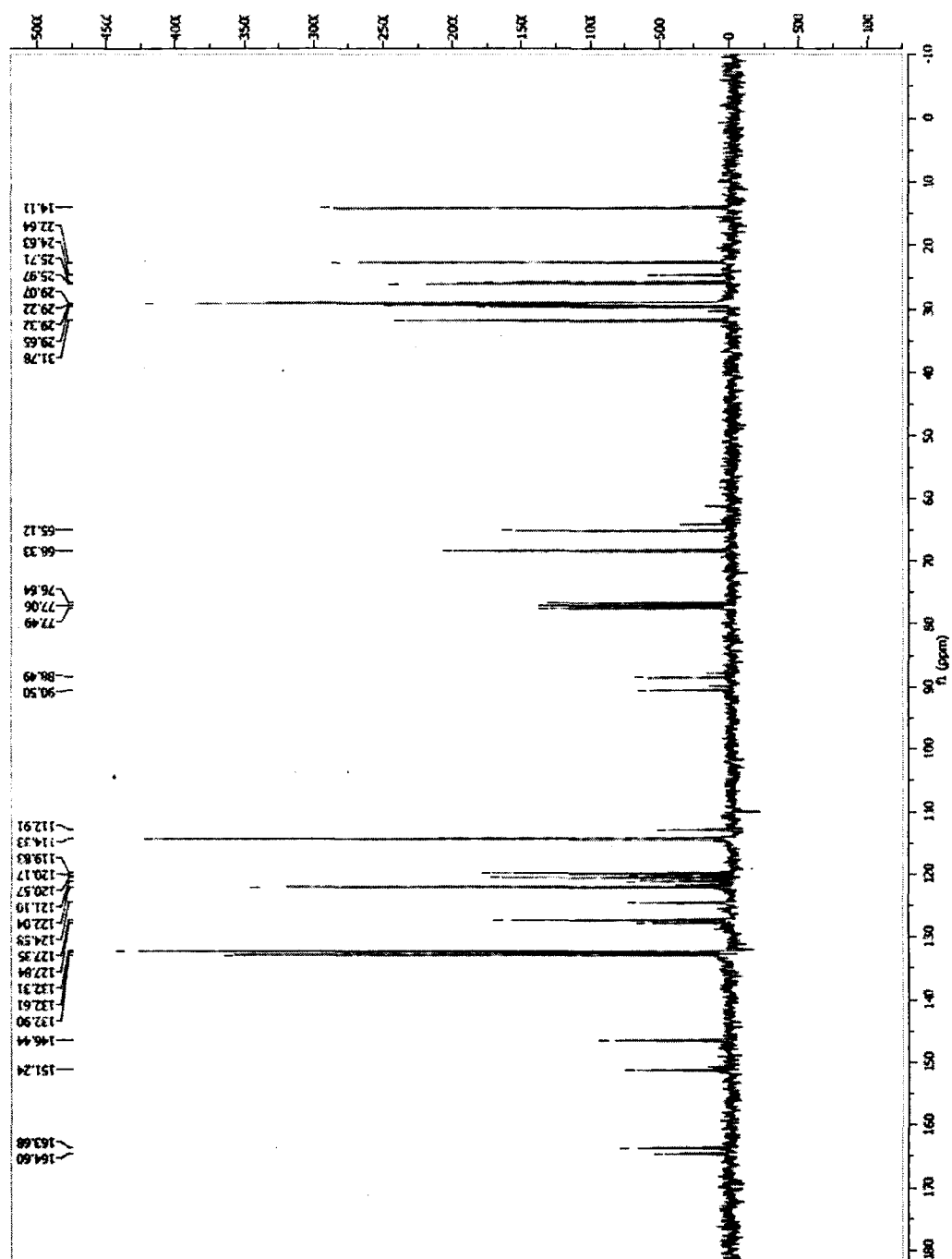
4-((2-amino-4-(dodecyloxysulfinyl)phenyl)ethyl)phenyl 4-(octyloxy)benzoate (43)



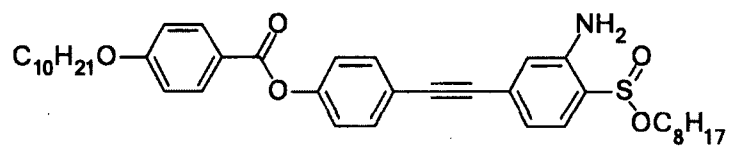


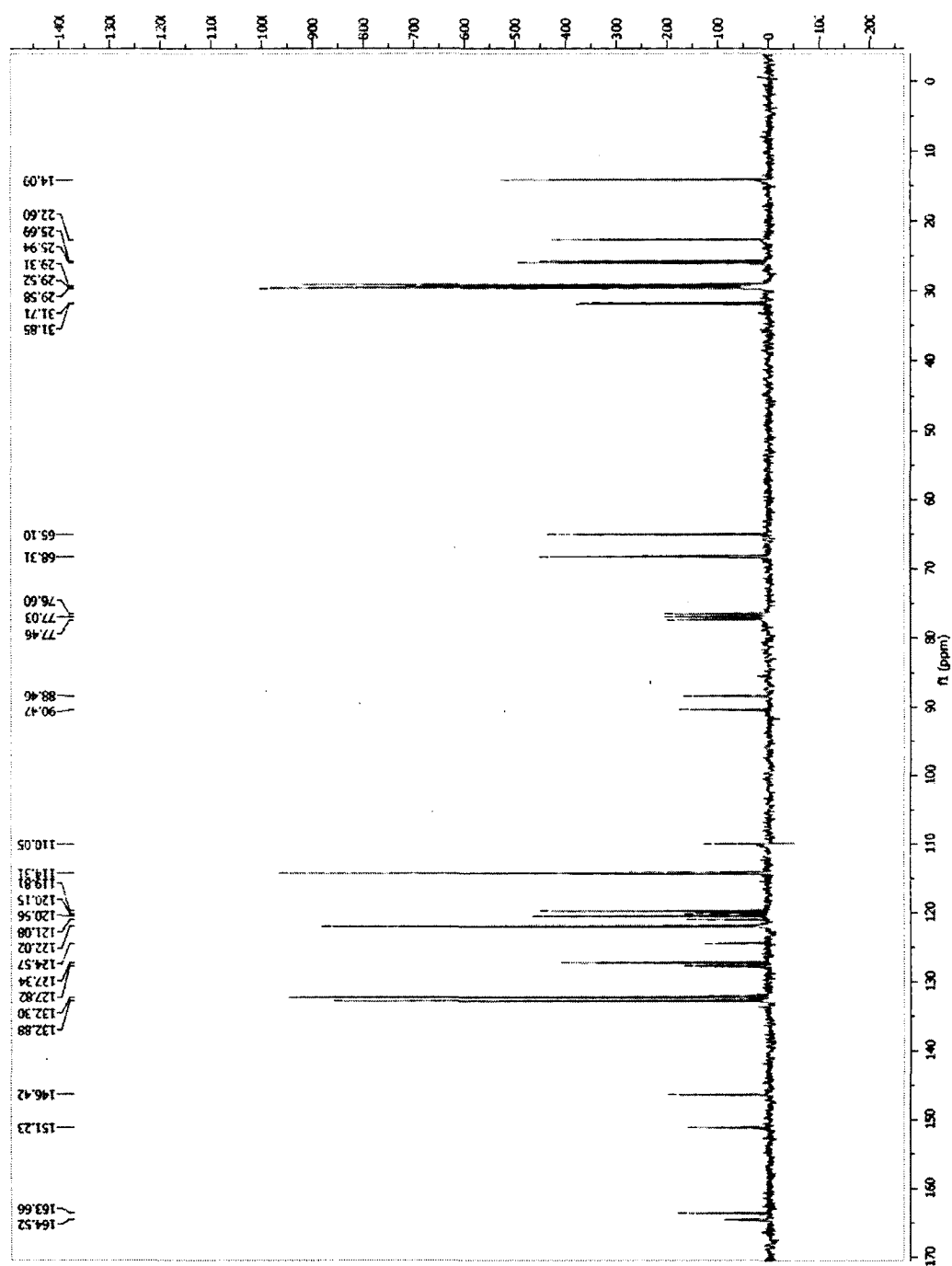
4-((3-amino-4-(octyloxysulfinyl)phenyl)ethyl)phenyl 4-(octyloxy)benzoate (66)



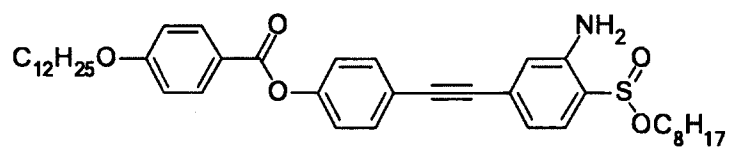


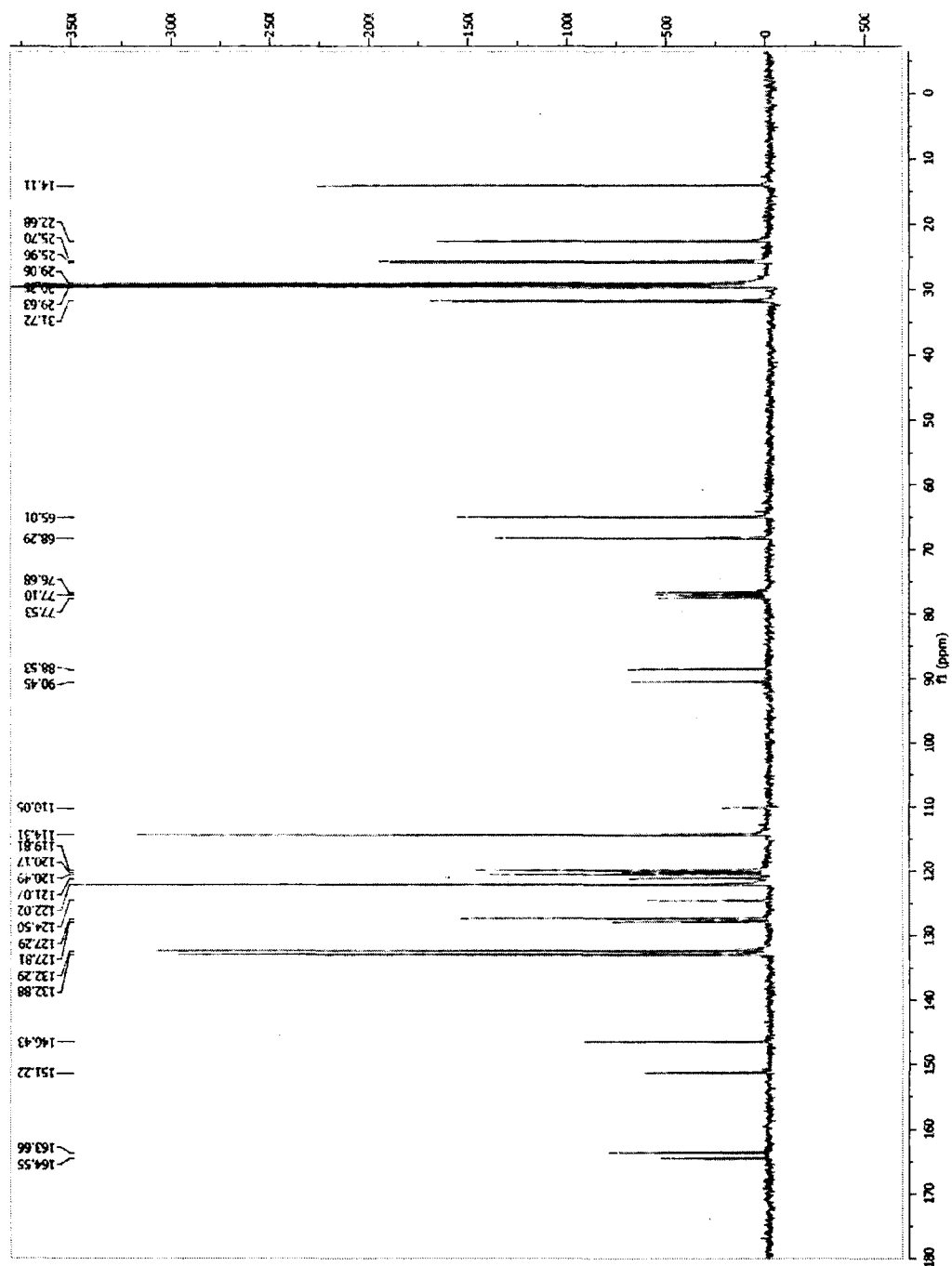
4-((3-amino-4-(octyloxysulfinyl)phenyl)ethyl)phenyl 4-(decyloxy)benzoate (67)



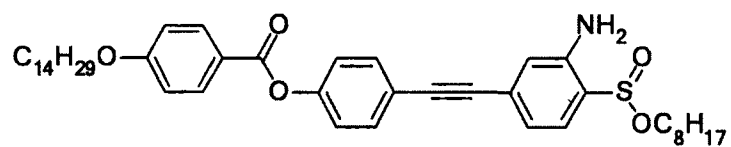


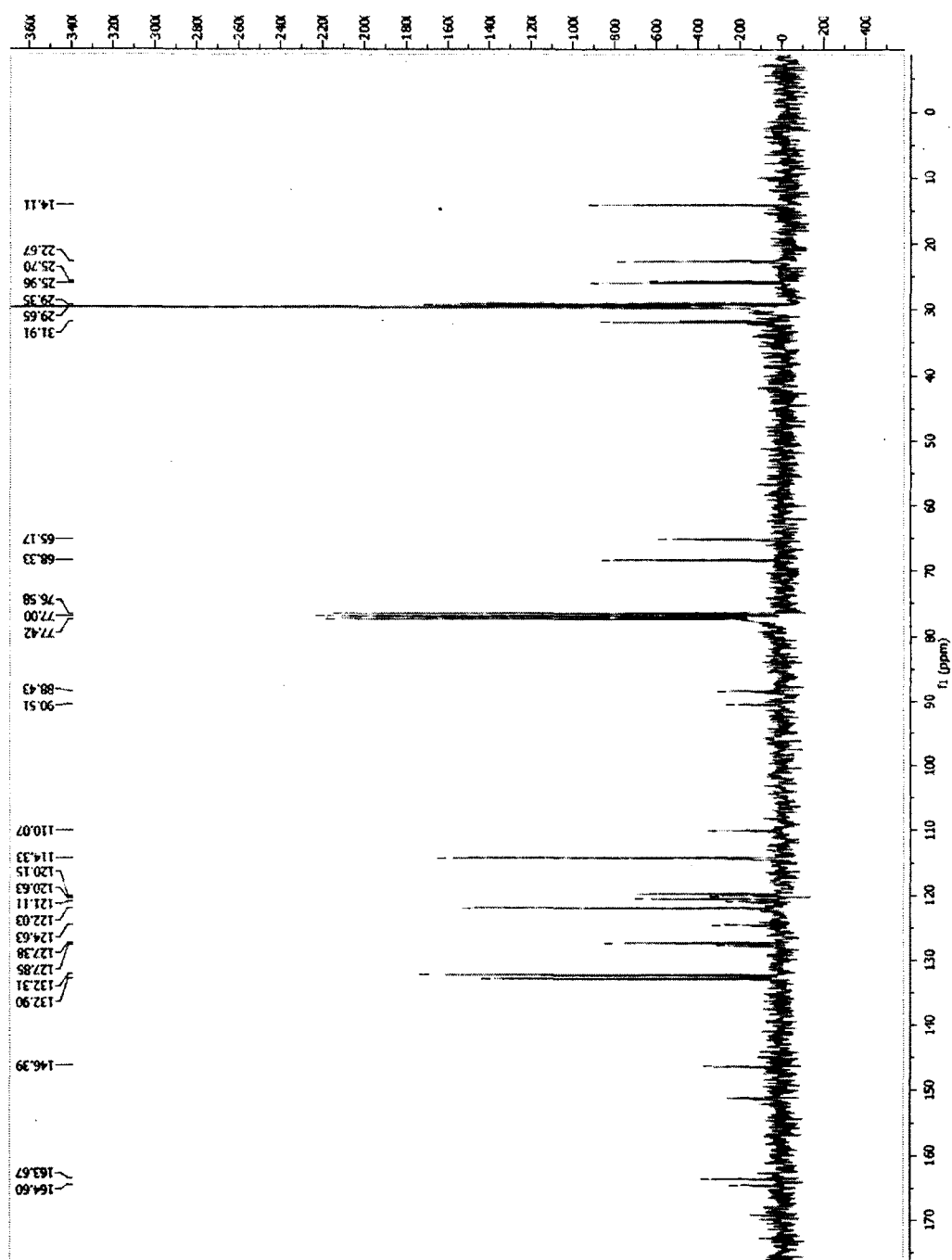
4-((3-amino-4-(octyloxysulfinyl)phenyl)ethyl)phenyl 4-(dodecyloxy)benzoate (61)



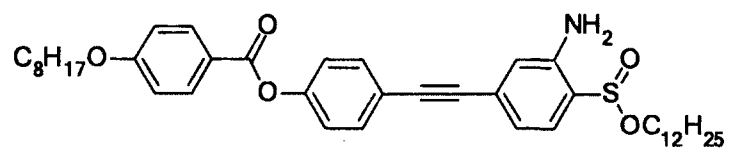


4-((3-amino-4-(octyloxysulfinyl)phenyl)ethyl)phenyl 4-(tetradecyloxy)benzoate (68)





4-((3-amino-4-(dodecyloxysulfinyl)phenyl)ethyl)phenyl 4-(octyloxy)benzoate (69)



242

